

**Über unbesetzte elektronische Zustände
und die Dynamik des Ladungstransfers
an der TiOPc/Ag(111)-Grenzfläche
und an PTCDA/TiOPc-Heteroschichten**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
dem
Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

M.Sc.
Alexander Lerch
aus Lauterbach (Hessen)

Universitätsstadt Marburg, 2018

Eingereicht am: 15.05.2018
Als Dissertation angenommen am: 21.06.2018
Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.2018
Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Höfer
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Gregor Witte
Hochschulkennziffer: 1180

LERCH, Alexander:

Über unbesetzte elektronische Zustände und die Dynamik des Ladungstransfers an der TiOPc/Ag(111)-Grenzfläche und an PTCDA/TiOPc-Heteroschichten,
Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2018

Inhaltsverzeichnis

Titel	I
Inhaltsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1 Photoelektronenspektroskopie	3
2.1.1 Zweiphotonen-Photoemission	4
2.2 Modellsysteme	6
2.2.1 Moleküle	6
2.2.2 TiOPc/Ag(111)	7
2.2.3 CuPc/Ag(111)	11
2.3 Grenzflächenzustände an Ag(111)	12
2.3.1 Ladungsträgertransfer an PTCDA/Ag(111)	16
2.4 Bildpotentialzustände	18
2.4.1 Beschreibung von Bildpotentialzuständen	19
2.4.2 Bildpotentialzustände an adsorbatbedeckten Oberflächen	22
2.5 Finite-Differenzen-Verfahren	24
2.5.1 Numerische Lösung der Poisson Gleichung	26
2.5.2 Numerische Lösung der Schrödingergleichung für Bloch-Funktionen	27
3. Experimentelles	29
3.1 Ultrahochvakuumkammer	29
3.2 Lasersysteme	32
3.2.1 Tsunami-Lasersystem	32
3.2.2 OPO-Lasersystem	33
3.3 BOREAS-Strahllinie	35
3.4 Probenpräparation	35
3.4.1 Ag(111)	35
3.4.2 Präparation der organischen Schichten	36

3.4.3	Schichtcharakterisierung über Bildpotentialzustände an TiOPc/Ag(111)	37
4.	Elektronische Struktur von TiOPc/Ag(111)	39
4.1	Besetzte kernnahe elektronische Struktur von TiOPc/Ag(111)	39
4.2	Unbesetzte elektronische Struktur von TiOPc/Ag(111)	43
4.3	UPS-Messungen an TiOPc/Ag(111) und PTCDA/TiOPc/Ag(111) . .	47
4.4	Austrittsarbeiten von TiOPc/Ag(111) und PTCDA/TiOPc/Ag(111) .	49
5.	TiOPc/Ag(111) Grenzflächenzustand	53
5.1	Winkelaufgelöste 2PPE	53
5.2	Zeitaufgelöste 2PPE	56
5.2.1	Unabhängige Bestimmung des Zeitnullpunkts	56
5.2.2	Dynamik des Grenzflächenzustandes	61
6.	Vom Grenzflächenzustand vermittelte Ladungsträgerdynamiken .	65
6.1	Motivation und Konzeption der Studie	66
6.2	2 ML TiOPc auf Ag(111)	68
6.3	2 ML PTCDA/2 ML TiOPc auf Ag(111)	73
6.4	4 ML TiOPc auf Ag(111)	78
6.5	2 ML PTCDA/4 ML TiOPc auf Ag(111)	84
6.6	Überblick und Diskussion der Transferzeiten	87
6.6.1	2 ML PTCDA auf Ag(111)	87
6.6.2	Einordnung der Transferzeiten	88
6.7	Zusammenfassung	92
7.	Bandstruktur der Bildpotentialzustände von TiOPc/Ag(111) . . .	93
7.1	Experimentelle Ergebnisse	94
7.2	Modellierung der Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes . .	100
7.2.1	Strukturelle Konstanten aus DFT-Rechnungen	101
7.2.2	Ladungsträgerverteilung der Modellierung	102
7.2.3	Elektrostatisches Potential	110
7.2.4	Wellenfunktion und Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes	113
7.2.5	Numerische Konvergenz und Ungenauigkeit	120
7.2.6	Parameterabhängigkeit des Modells	121
7.3	Zusammenfassung	126
7.4	Ausblick und Anwendung	127
8.	Zusammenfassung	131
9.	Abstract	135

A. Störungstheoretische Modellierung des $n=1$	137
Literaturverzeichnis	139
Publikation und Konferenzbeiträge	149
Wissenschaftlicher Werdegang	151
Danksagung	153

In Anlehnung an die englischsprachige Fachliteratur, sind in der gesamten Arbeit die Abbildungen in englischer Sprache beschriftet und ein Punkt wird als Dezimaltrennzeichen durchgängig anstelle eines Kommas verwendet.

Kapitel 1

Einleitung

Organische Halbleiter haben sich auf Basis intensiver Grundlagen- und Anwendungsforschung im Laufe der letzten Jahrzehnte in verschiedenen Anwendungsbereichen wie Photovoltaik-Zellen [1, 2] und Leuchtdioden [3–5] als Alternative zur konventionellen anorganischen Halbleiterelektronik etabliert. Gleichzeitig zeigen unter anderem intensive Grundlagenforschungsaktivitäten im Bereich des Wachstums organischer Schichten sowie der damit verbundenen elektronischen Struktur [6, 7] oder der Ladungsträgersdynamik an organischen Materialien [8–11] sowie an molekularelektronischen Bauteilen mit Einzelmolekülen [12, 13] ein großes, noch zu erschließendes Anwendungs- und Optimierungspotential auf. Insbesondere Grenzflächen zwischen zwei organischen Halbleitern [14–16] oder einem anorganischen mit einem organischen Halbleiter [17–19] zeichnen sich durch ihre Komplexität und den daraus resultierenden Forschungsbedarf aus. Die Grundlagenforschung bezieht ihre Stärke hierbei aus wohldefinierten und kontrollierten Modellsystemen, die eine gezielte und möglichst isolierte Untersuchung beobachteter Effekte ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit verfolgt an einem System zwei Fragestellungen. Eine Fragestellung bildet die Untersuchung der elektronischen Struktur von wohlgeordneten Titanyl-Phthalocyanin (TiOPc) Lagen auf einer einkristallinen Silber (111) Oberfläche. TiOPc hebt sich von anderen Phthalocyaninen durch seinen intramolekularen Dipol auf Grund der polaren TiO-Gruppe ab. Intramolekulare Dipole können zu einer Vielzahl interessanter struktureller [20, 21] und elektronischer [22–24] Eigenschaften führen. Die Charakterisierung der elektronischen Struktur beginnt in dieser Arbeit bei den Rumpfniveaus und geht über die besetzten Valenzniveaus zur unbesetzten Bandstruktur über. Während dieser Charakterisierung wird an einigen Stellen über einen Vergleich mit dem unpolaren Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) die Rolle des intramolekularen TiO-Dipols herausgearbeitet. Sehr prominent tritt der Effekt des intramolekularen Dipols an der Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes einer Monolage TiOPc auf Ag(111) zutage. Für diesen Fall soll daher ein theoretisches Modell entwickelt werden, welches den Einfluss des TiOPc-Dipols auf die unbesetzte Bandstruktur des Bildpotentialzustandes erklären und quantifizieren kann. Experimentell kommen bei der Beschreibung der elektronischen Struktur Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS), Ultraviolettphotoelektronen-

spektroskopie (UPS) und Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) zum Einsatz.

Die Zweiphotonen-Photoemission erlaubt die direkte Untersuchung von unbesetzten Bandstrukturen und der Dynamik angeregter Elektronen im Femtosekundenbereich über ein Anrege-Abfrage-Schema. Mittels 2PPE wird gezeigt werden, dass für TiOPc/Ag(111) ein unbesetzter Grenzflächenzustand existiert. Dieser Grenzflächenzustand entsteht durch eine vom TiOPc induzierte energetische Verschiebung und Hybridisierung des Shockley-Oberflächenzustandes des Ag(111) [17, 25, 26]. Die energetische Position und die Dispersionsrelation dieses elektronischen Zustandes werden bestimmt und anschließend mit ähnlichen Systemen verglichen [27]. Die zweite Fragestellung der vorliegenden Arbeit, neben der Charakterisierung der elektronischen Struktur, hat die Betrachtung der Ladungsträgerdynamik von dünnen molekularen Schichten auf Ag(111) unter dem Einfluss des TiOPc/Ag(111)-Grenzflächenzustandes zum Gegenstand. Hierbei wird darauf eingegangen, in welchem Umfang und mit welcher zu Grunde liegenden Systematik ein solcher Grenzflächenzustand Ladungsträgerdynamiken beeinflusst. Darüber hinaus wird in diesen Messungen das TiOPc/Ag(111) System um das Molekül Perylen-3,4,9,10-TetraCarbonsäure-DiAnhydrid (PTCDA) erweitert. TiOPc und PTCDA bilden ein Donor-Akzeptor-Paar mit unterschiedlichen molekülspezifischen optischen Anregungsenergien. Die Kombination beider Materialien hat das Ziel, den Einfluss des Grenzflächenzustandes systematisch und selektiv in Donor-Akzeptor-Systemen in Abhängigkeit des Molekül-Metall-Abstandes zu untersuchen.

Kapitel 2

Grundlagen

Das nachfolgende Kapitel fasst die Grundlagen der vorliegenden Arbeit zusammen. Zuerst wird eine Einleitung in die experimentelle Methodik der Photoelektronenspektroskopie gegeben. Ein besonderer Fokus richtet sich hierbei auf die Zweiphotonen-Photoemission, welche die experimentelle Hauptmethode der Arbeit darstellt. Hierauf folgt eine Einführung der verwendeten Moleküle sowie der geometrischen Struktur und des Wachstums der untersuchten Modellsysteme. An diesen Modellsystemen werden im Laufe der Arbeit insbesondere Grenzflächen- und Bildpotentialzustände vermessen. Ein weiterer Abschnitt widmet sich daher der Einführung von Metall-Organik-Grenzflächenzuständen auf Ag(111) am Beispiel PTCDA/Ag(111). Anschließend erfolgt eine Einführung in Bildpotentialzustände sowie deren theoretische Beschreibung. Das Kapitel schließt mit einem kurzen Überblick zu Finite-Differenzen-Verfahren und deren Anwendung zur Lösung der dreidimensionalen Poisson- sowie Schrödingergleichung. Diese Verfahren kommen bei der Modellierung der Bandstrukturen der Bildpotentialzustände in Kapitel 7 zum Einsatz.

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie ermöglicht die Untersuchung der oberflächennahen elektronischen Struktur [28, 29]. Das Grundprinzip dieser Technik basiert auf dem Photoeffekt, d.h. ein eingestrahktes Photon übergibt seine Energie auf ein gebundenes Elektron der zu untersuchenden Probe. Falls das Elektron die Austrittsarbeit überwinden kann, wird es photoemittiert und kann im Vakuum durch einen entsprechenden Elektronenanalysator energieaufgelöst detektiert werden. Detektor und Probe sind leitend verbunden und richten sich daher am gemeinsamen Fermi-Niveau aus. Im Detektor wird die Energie

$$E_{\text{Det}} = E - E_{\text{F}} + \hbar\omega - \phi_{\text{Det}} \quad (2.1)$$

gemessen. Dies entspricht einer kinetischen Energie direkt oberhalb der Probe von

$$E_{\text{kin}} = E - E_{\text{F}} + \hbar\omega - \phi_{\text{Probe}} . \quad (2.2)$$

$E - E_F$ beschreibt die Energie des gebundenen Zustandes relativ zur Fermi-Energie der Probe, d.h. für die konventionelle Photoelektronenspektroskopie ist dieser Wert negativ, während er für die später vorgestellte Zweiphotonen-Photoemission auch positiv sein kann. $\hbar\omega$ bezeichnet die Energie der eingestrahnten Photonen. ϕ_{Probe} und ϕ_{Det} sind die jeweiligen Austrittsarbeiten der Probe und des Detektors relativ zur Fermi-Energie. ϕ_{Probe} bezogen auf die Fermi-Energie wird auch als Vakuumniveau E_{vac} bezeichnet.

Abhängig von der Quelle und der Energie $\hbar\omega$ der eingestrahnten Photonen spricht man von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) [28], Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) [28] oder Photoelektronenspektroskopie mittels Lasern [29]. XPS dient der Untersuchung kernnaher elektronischer Niveaus und kann daher unter anderem zur Elementidentifizierung und chemischen Analyse eingesetzt werden. Durch UPS kann die besetzte Bandstruktur in der Nähe des Fermi-Niveaus untersucht werden. Hierzu wird die kinetische Energie E_{kin} in Abhängigkeit des Emissionswinkels θ der Photoelektronen relativ zur Oberflächennormalen gemessen. Man spricht in diesem Fall auch von winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (*Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy*, ARPES). Aus dem Winkel lässt sich direkt der zugehörige Parallelimpuls $\hbar k_{\parallel}$ gemäß

$$k_{\parallel} = |k| \sin \theta = \sqrt{\frac{2m_e E_{\text{kin}}}{\hbar^2}} \sin \theta \quad (2.3)$$

berechnen. m_e bezeichnet die Masse freier Elektronen. Die Bandstruktur ergibt sich aus $E - E_F$ aufgetragen gegen k_{\parallel} .

2.1.1 Zweiphotonen-Photoemission

Die Möglichkeit, die unbesetzte Bandstruktur sowie Elektronendynamiken in der Nähe des Fermi-Niveaus zu vermessen, ergibt sich durch den Einsatz gepulster Laser in der Photoelektronenspektroskopie. Man spricht in diesem Fall von Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) [29, 31, 32]. Der erstmalige Einsatz von Festkörperlaser mit MHz-Repetitionsraten und hochauflösenden, hemisphärischen Elektronenanalysatoren erhöhte hierbei die Auflösung sowie das Signal-zu-Rausch-Verhältnis signifikant und ermöglichte die Etablierung der 2PPE [31, 32]. Abb. 2.1 skizziert das Prinzip der 2PPE. Zwei Laserimpulse unterschiedlicher Energie werden zeitversetzt um Δt auf die Probe eingestrahlt. Der zuerst eintreffende Laserimpuls kann Elektronen aus einem zuvor besetzten Zustand in einen unbesetzten Zustand anregen und wird als Anregimpuls bezeichnet. Im gezeigten Beispiel entspricht dies einem Übergang von Elektronen aus dem Metall in den Zustand $|1\rangle$ induziert durch den roten Laserimpuls $\hbar\omega_{\text{vis}}$ mit Photonenenergien im sichtbaren Wellenlängenbereich. Ein zweiter, zeitversetzt eintreffender Laserimpuls $\hbar\omega_{\text{UV}}$ mit Photonenenergien im UV-Bereich kann diese

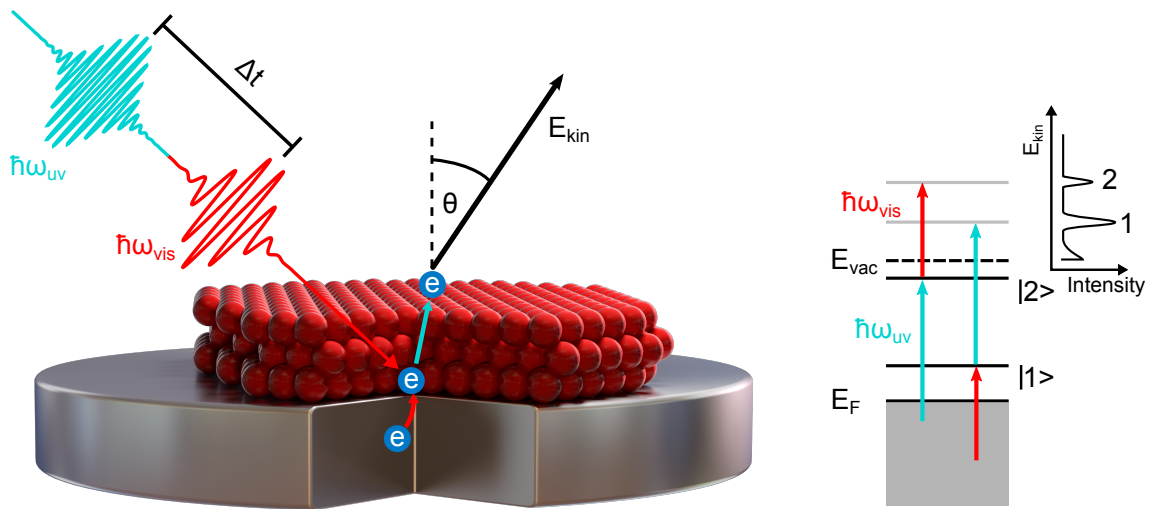


Abb. 2.1: Schematische Illustration eines 2PPE Prozesses auf einer bedeckten Metalloberfläche nach [30].

angeregten Elektronen über das Vakuumniveau hinaus photoemittieren und wird als Abfrageimpuls bezeichnet. Die emittierten Elektronen weisen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie und der zugehörigen Parallelimpulse spezifische Emissionswinkel θ auf, da parallel zur Oberfläche zwischen Vakuum und Substrat die Impulserhaltung gilt. Über die Variation des Zeitversatzes Δt zwischen den Laserimpulsen kann der Dynamik der Elektronen im unbesetzten Zustand $|1\rangle$ direkt gefolgt werden.

Umgekehrt zum geschilderten Beispiel kann auch der UV-Impuls $\hbar\omega_{UV}$ als Anregungsimpuls dienen, während der sichtbare Laserimpuls $\hbar\omega_{vis}$ das Elektron photoemittiert. Die rechte Seite von Abb. 2.1 illustriert dies anhand der Besetzung des Zustandes $|2\rangle$ mittels des UV-Impulses. Die in den Zustand $|2\rangle$ angeregten Elektronen werden anschließend durch den sichtbaren Laserimpuls ins Vakuum photoemittiert. 2PPE stellt in der vorliegenden Arbeit die Hauptmethode dar. Beide geschilderten Fälle an Anregungs- und Abfragemechanismen treten hierbei in den Spektren auf. Typische Beispiele für Zustände, die vom UV-Impuls angeregt und vom sichtbaren Laserimpuls photoemittiert werden, sind Bildpotentialzustände (siehe Kapitel 2.4 sowie 7). Umgekehrt werden z.B. Grenzflächenzustände auf Grund der Nähe zur Fermi-Energie meist über den sichtbaren Laserimpuls angeregt und durch den UV-Impuls photoemittiert (siehe Kapitel 2.3 sowie 6).

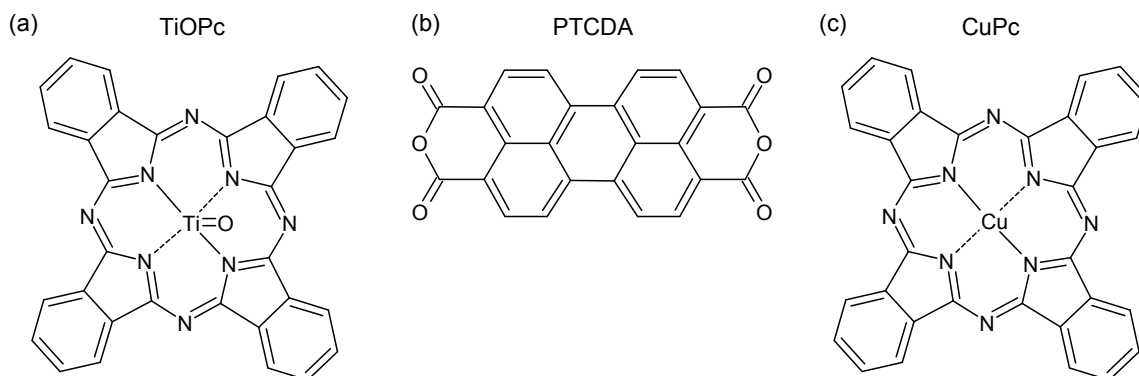


Abb. 2.2: Strukturformeln von TiOPc (a), PTCDA (b) und CuPc (c). Die zugehörigen Summenformeln lauten (a) $C_{32}H_{16}N_8TiO$, (b) $C_{24}H_8O_6$ und (c) $C_{32}H_{16}N_8Cu$.

2.2 Modellsysteme

2.2.1 Moleküle

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden drei unterschiedliche Moleküle untersucht. Abb. 2.2 zeigt die Strukturformeln diese Moleküle sortiert nach ihrer Einsatzhäufigkeit. Systeme basierend auf Titanyl-Phthalocyanin (TiOPc) bilden den Ausgangspunkt aller später gezeigten Untersuchungen. Diese werden systematisch mit Perylen-3,4,9,10-TetraCarbonsäure-DiAnhydrid (PTCDA) zur Bildung von Donor-Akzeptor-Heterostrukturen kombiniert. Der Einsatz von Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) ermöglicht einen direkten Vergleich zwischen polarem (TiOPc) und unpolarem Phthalocyanin (CuPc).

Alle drei Moleküle weisen eine planare Struktur und ein delokalisiertes π -Elektronensystem auf. Eine geringfügige Abweichung von der planaren Form ergibt sich für TiOPc, bei welchem das Sauerstoffatom aus der Molekülebene heraustritt. Die optischen Bandlücken, d.h. die Anregungsenergien der Exzitonen, für Phthalocyanin-Einzelmoleküle befinden sich im Energiebereich von ca. 1.6-1.8 eV [33, 34]. Phthalocyanine fungieren im Allgemeinen als Donatormoleküle, wenn man sie z.B. mit Perylenen wie PTCDA mischt [35]. PTCDA nimmt in diesem Fall die Rolle des Akzeptormoleküls ein. Die optische Bandlücke von PTCDA-Molekülen liegt im Bereich um ca. 2.3 eV [33].

Die polare TiO-Gruppe des TiOPc bildet einen intramolekularen Dipol aus. Dies unterscheidet TiOPc deutlich vom unpolaren CuPc. Insbesondere für das Wachstum von TiOPc ergeben sich durch den intramolekularen Dipol im Vergleich zu CuPc deutliche Unterschiede, sobald eine Monolage an Bedeckung überschritten wird. Das Wachstum von TiOPc auf Ag(111) wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

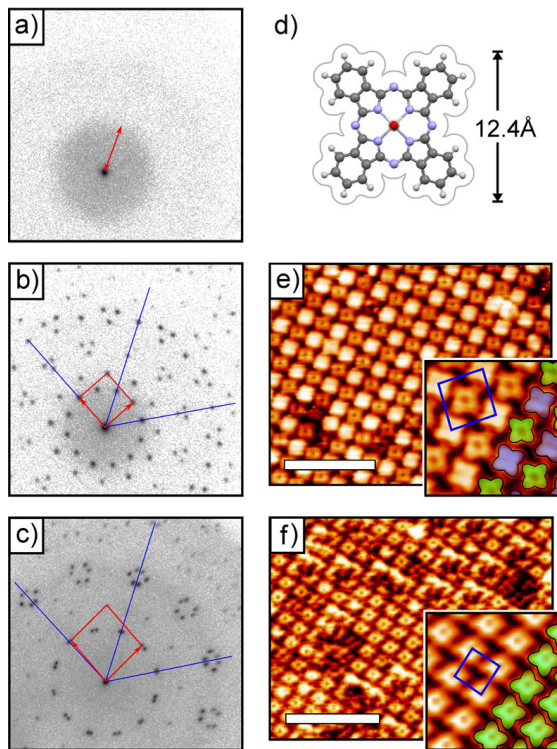


Abb. 2.3: SPA-LEED Bilder und zugehörige STM Aufnahmen aus [20]. a) SPA-LEED der 2d-gasartigen Phase. b), e) c-Phase. Die zwei auf Grund ihres Adsorptionsplatzes unterschiedlichen TiOPc-Moleküle einer Einheitszelle sind farblich differenziert eingefärbt. c), f) P.O.L.-Phase. Die weißen Balken in e) und f) entsprechen 10 nm. d) Darstellung des TiOPc-Moleküls mit angedeuteter Ausdehnung unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien.

2.2.2 TiOPc/Ag(111)

1 ML TiOPc/Ag(111)

Kombinierte Messungen mittels Rastertunnelmikroskopie (STM), Beugung niederenergetischer Elektronen (SPA-LEED) und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) zeigen für TiOPc auf Silber (111) bei Bedeckungen $\Theta \leq 1$ ML ein Lagenwachstum mit flacher Adsorptionsgeometrie auf [20, 36]. Hierbei weist das Sauerstoffatom vom Silber weg, d.h. es liegt eine sogenannte *oxygen-up* Konfiguration vor [20]. Diese orientierten intramolekularen Dipole liefern durch ihr elektrostatisches Potential einen erhöhenden Beitrag zur Austrittsarbeit [22, 23, 36].

Für $\Theta \leq 1$ ML konnten drei Bedeckungsbereiche mit unterschiedlichen geometrischen Strukturen identifiziert werden, welche in Abb. 2.3 zusammengefasst werden. Für kleine Bedeckungen ($\Theta \leq 0.6$ ML) wurde eine 2d-gasartige Phase gefunden [20], d.h. es existiert keine langreichweitige Ordnung und die Moleküle besitzen eine hohe Beweglichkeit parallel zur Oberfläche. Im LEED äußert sich dies durch fehlende Spots und eine kreisförmige Intensitätsverteilung, dargestellt in Abb. 2.3 a). Bei höheren Bedeckungen von ca. 0.6 bis 0.93 ML TiOPc [36] stellt sich eine langreichweitige Ordnung ein. Es bildet sich eine kommensurate Phase (c-Phase) aus. Abb. 2.3 b) und e) beinhalten ein beispielhaftes LEED- sowie STM-Bild im Bedeckungsbereich der c-Phase. Der Struktur liegt eine rechteckige Einheitszelle zu Grunde. Durch unterschiedliche Adsorptionspositionen besteht die Einheitszelle aus zwei nicht äquivalenten TiOPc-Molekülen.

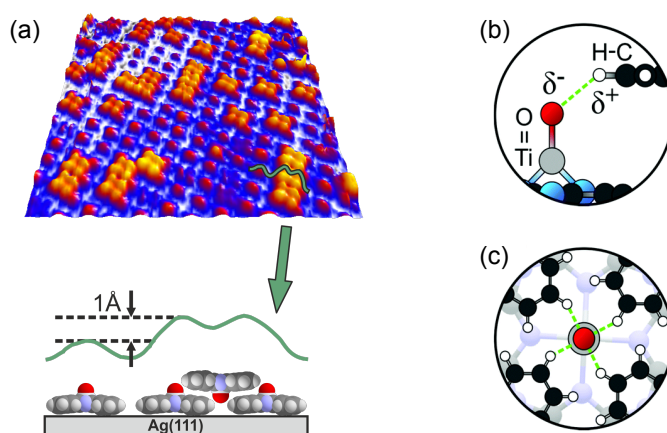


Abb. 2.4: (a) STM-Messung an TiOPc/Ag(111) bei einer Bedeckung von $\Theta = 1.2$ ML aus [21]. Ebenso gezeigt ist ein Ausschnitt eines STM-Höhenprofils zusammen mit einer schematischen Darstellung der zu Grunde liegenden Adsorptionsgeometrie. (b) Schematische Darstellung von Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom des TiO aus der ersten Lage und den Wasserstoffatomen der Moleküle in der zweiten Lage. (c) Zur seitlichen Ansicht aus (b) analoge Darstellung in Draufsicht.

Bei höheren Bedeckungen im Bereich einer geschlossenen Monolage zwischen ca. 0.95 und 1 ML TiOPc kann nur noch eine Molekülsorte im STM identifiziert werden. Es bildet sich eine sogenannte *point-on-line* Phase (P.O.L.-Phase). Im Falle einer kommensuraten Überstruktur existiert eine Transformationsmatrix zum Basiswechsel zwischen Substrat- und Molekülgitter, welche ausschließlich ganzzahlige Einträge enthält [37]. Anschaulich bedeutet dies, dass bis auf eine Translation die Gitterpunkte des Molekülgitters auf Gitterpunkten des Substratgitters liegen. Man spricht daher auch von einer *point-on-point* Koinzidenz [37]. Im Gegensatz hierzu liegt eine *point-on-line* Koinzidenz vor, falls die Molekülgitterpunkte nicht alle auf Substratgitterpunkten liegen, jedoch zumindest auf den Verbindungslinien zwischen den Substratgitterpunkten [37]. Der P.O.L.-Phase von TiOPc/Ag(111) liegt eine quadratische Einheitszelle zu Grunde. Die Fläche der Einheitszelle beträgt ca. 199 \AA^2 [20]. Abb. 2.3 c) und f) stellen ein zugehöriges LEED- und STM-Bild der P.O.L.-Phase vor.

Multilagen TiOPc/Ag(111)

Kombinierte IRAS-, STM- und SPA-LEED-Messungen leiten für Bedeckungen, die eine Monolage TiOPc übersteigen, ein Bilage-für-Bilage-Wachstum her [21, 38]. Zuerst schließt sich die zweite Lage und es bildet sich eine stabile Bilage auf Ag(111) heraus. Abb. 2.4 (a) zeigt eine STM-Messung bei einer Bedeckung von ca. $\Theta = 1.2$ ML TiOPc. Gleichzeitig ist ein Schnitt des Höhenprofils zusammen mit einem schematischen Modell der zu Grunde liegenden Adsorptionsgeometrie gezeigt. Das Sauerstoffatom der *oxygen-up* orientierten TiOPc-Moleküle der ersten Lage verursacht ein punktförmiges

ges Signal im STM-Bild. TiOPc-Moleküle in der zweiten Lage hingegen erscheinen im STM mit vier quadratisch angeordneten Erhebungen sowie einer Absenkung in der Mitte des Moleküls. Die Erhebungen stammen vom Molekülgerüst des TiOPc (vgl. Abb. 2.2 (a)), während die Absenkung im Zentrum auf eine Ausrichtung des Moleküls mit Orientierung des Sauerstoffs in Richtung des Substrats (*oxygen-down* Orientierung) hindeutet. IRAS-Messungen unterstützen die Zuordnung der zweiten Lage mit *oxygen-down* Ausrichtung und bekräftigen ein Aufwachsen Bilage-für-Bilage bei höheren Bedeckungen zwischen $2 \leq \Theta \leq 6$ ML [21].

Das bevorzugte Aufwachsen in Bilagenform begründet sich aus der Stabilität der Bilagen des polaren TiOPc. Diese übertrifft z.B. deutlich die Stabilität von Bilagen des unpolaren CuPc [21, 39]. Zwei hauptsächliche Faktoren werden für diese Stabilität verantwortlich gemacht. Die TiOPc-Moleküle in der zweiten Lage ordnen sich so in *oxygen-down* Ausrichtung an, dass ihr Sauerstoffatom genau zwischen vier benachbarten TiOPc-Molekülen der ersten Lage positioniert ist. Entsprechend besitzen in dieser Anordnung auch alle Sauerstoffatome der TiOPc-Moleküle aus der ersten Lage vier gleichwertig benachbarte TiOPc-Moleküle der zweiten Lage. Die Sauerstoffatome befinden sich somit in direkter Nachbarschaft zu den Wasserstoffatomen des TiOPc-Molekülgerüsts. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoff- und den Wasserstoffatomen können sich ausbilden und einen Beitrag zur hohen Stabilität der TiOPc-Bilage leisten [21]. Abb. 2.4 (b) und (c) visualisieren diese Wechselwirkung schematisch.

Der zweite Grund für die hohe Stabilität der TiOPc-Bilagen ist elektrostatischen Ursprungs. Die intramolekularen TiO-Dipole der ersten Lage werden durch die umgekehrten TiO-Dipole der zweiten Lage nahezu kompensiert. Dies zeigt sich unter anderem in Messungen der Austrittsarbeit [36]. Eine entgegengesetzte Orientierung der Dipole ist energetisch favorisiert und stabilisiert somit die TiOPc-Bilage gegenüber Lagen aus gleich orientierten TiOPc-Molekülen.

PTCDA/TiOPc/Ag(111)

Die hohe Stabilität der TiOPc-Bilagenstrukturen ermöglicht auch das Wachstum einer Vielzahl von nicht durchmischenden Heterosystemen in Kombination mit PTCDA [38]. SPA-LEED Messungen zeigen für die Adsorption einer Monolage PTCDA auf einer Bilage TiOPc eine Anordnung des PTCDA in einer geschlossenen Monolage mit Herringbone-Struktur [38]. Abhängig von der Lage, in der sich die Moleküle befinden, können ihre IRAS-Signale energetische Verschiebungen erfahren. Dies ermöglicht eine lagen- und molekülspezifische Charakterisierung von Proben mittels IRAS [38]. Die Durchmischung in Heterosystemen kann z.B. in Abhängigkeit der thermischen Energie, in Form der Substrattemperatur, untersucht werden.

Abb. 2.5 beinhaltet die Ergebnisse einer entsprechenden IRAS-Studie [38] in Abhängigkeit der Temperatur für das System 1 ML PTCDA/2 ML TiOPc/Ag(111).

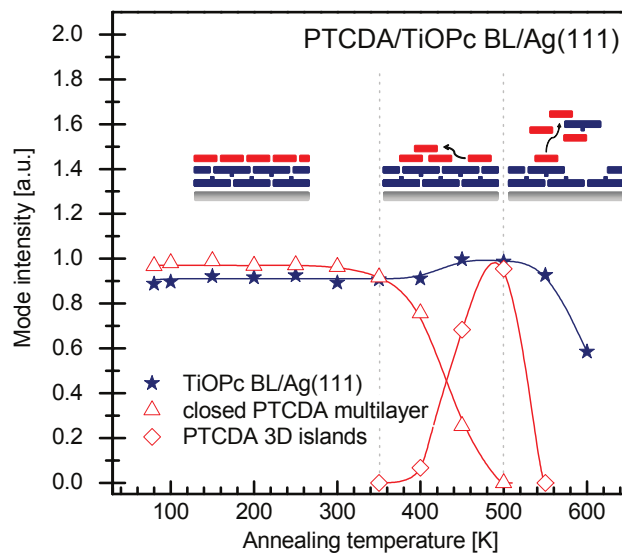


Abb. 2.5: Temperaturabhängige Entwicklung der Struktur von 1 ML PTCDA/2 ML TiOPc auf Ag(111) aus [38]. Die integrierten IRAS-Signale, welche sich jeweils der Bilage TiOPc, den geschlossenen Multilagen PTCDA und dreidimensionalen PTCDA-Inseln zuordnen lassen, sind gegen die Temperatur aufgetragen. Es lassen sich drei Temperaturbereiche identifizieren. Bis ca. 350 K bleibt die Heterostruktur stabil, d.h. PTCDA bedeckt als Monolage die geschlossene TiOPc-Bilage. Zwischen 350 bis 500 K kommt es zur Entnetzung und Inselbildung des PTCDA auf der weiterhin intakten TiOPc-Bilage. Über 500 K desorbieren zuerst PTCDA und anschließend TiOPc.

Auf eine wohldefinierte TiOPc-Bilage wurde bei ca. 80 K eine Monolage PTCDA aufgedampft. Die IRAS-Signale der charakteristischen Schwingungsmoden für die TiOPc-Bilage, die geschlossenen PTCDA-Multilagen und mögliche dreidimensionale PTCDA-Inseln wurden integriert und sind in Abb. 2.5 gegen die Temperatur aufgetragen. Die TiOPc-Bilage zeigt ein stabiles Signal bis zu einer Proben temperatur von ca. 550-600 K. Der kleine Anstieg des Bilagensignals zwischen 350-400 K wird nicht durch eine Veränderung der TiOPc-Bilage sondern der darüber liegenden PTCDA-Lage verursacht [38].

Das PTCDA-Multilagen-Signal beginnt ab ca. 350-400 K abzunehmen. Gleichzeitig treten Schwingungsmoden auf, die sich der Bildung von dreidimensionalen PTCDA-Inseln, d.h. Clustern, zuschreiben lassen [38]. Folglich entnetzt PTCDA ab dieser Temperatur. Die unbedeckten TiOPc-Bilagen-Regionen liefern in Folge dessen ein weniger abgeschwächtes IRAS-Signal und bewirken den beschriebenen kleinen Anstieg des TiOPc-Bilagensignals. Für Temperaturen über 500 K kommt es zur Abnahme aller gemessenen Molekülsignale. Demzufolge beginnen ab dieser Temperatur zuerst PTCDA und anschließend TiOPc zu desorbieren [38].

Bei höheren PTCDA-Bedeckungen wie 2.5 ML PTCDA auf einer Bilage TiOPc beginnt auch bei niedrigen Temperaturen bereits ein Signal für dreidimensionale In-

seln aufzutreten, jedoch dominiert weiterhin das PTCDA-Lagenwachstum. Ebenso bleibt die TiOPc-Bilage intakt, d.h. es kommt bei Raumtemperatur weiterhin zu keiner Durchmischung von PTCDA und TiOPc [38]. Außerdem untersucht wurden in Referenz [38] die Heterosysteme 2 ML TiOPc/2 ML PTCDA, 1 ML PTCDA/2 ML TiOPc/1 ML PTCDA sowie 2 ML TiOPc/1 ML PTCDA auf Ag(111). In all diesen Systemen bilden sich auf Grund der Stabilität der eingesetzten TiOPc-Bilagen wohldefinierte getrennte TiOPc- und PTCDA-Schichten heraus.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse an PTCDA/TiOPc/Ag(111) Heterostrukturen [38] ein dominierendes Lagenwachstum des PTCDA auf geschlossenen TiOPc-Bilagen. Insbesondere tritt bei Raumtemperatur keine Durchmischung des TiOPc-Donators mit dem PTCDA-Akzeptor auf, d.h. die PTCDA/TiOPc-Grenzfläche bleibt wohlgeordnet und wohldefiniert. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur Ladungsträgerdynamik an Grenzflächen.

2.2.3 CuPc/Ag(111)

In der vorliegenden Arbeit wird nur das System 1 ML CuPc/Ag(111) einer ausführlicheren Untersuchung unterzogen, um als Vergleichssystem den Einfluss des intramolekularen Dipols bei TiOPc auf die Bildpotentialzustände von 1 ML TiOPc/Ag(111) zu isolieren. Im nachfolgenden Unterabschnitt werden daher experimentelle Ergebnisse aus der Literatur zur Struktur dieses Systems kurz zusammengefasst. Für größere Bedeckungen $\Theta \geq 1$ ML ist CuPc/Ag(111) nur bedingt als Vergleichssystem zu TiOPc/Ag(111) geeignet. Auf Grund der fehlenden stabilen Bilagen bei CuPc kommt es spätestens ab der dritten CuPc-Lage zur Ausbildung von größeren vertikalen Clustern [39], d.h. die Adsorptionsgeometrie weicht deutlich von TiOPc/Ag(111) ab. Zusätzlich neigt das zu PTCDA/TiOPc/Ag(111) äquivalente Heterosystem PTCDA/CuPc/Ag(111) zur Durchmischung der PTCDA- und CuPc-Lagen und kann daher ebenfalls nicht als direkte Referenz dienen [38].

1 ML CuPc/Ag(111)

CuPc auf Ag(111) weist ein zu TiOPc vergleichbares Adsorptionsverhalten für Bedeckungen im Bereich $\Theta \leq 1$ ML auf. Abb. 2.6 enthält ein Phasendiagramm in Abhängigkeit von Bedeckung und Temperatur für CuPc/Ag(111) [41]. Für $\Theta \leq 1$ ML werden drei Phasen identifiziert [39, 41]: eine 2d-gasartige Phase (g-Phase), eine kommensurate Phase (c-Phase) und eine *point-on-line* (P.O.L.-Phase). Gezeigt sind in Abb. 2.6 exemplarische SPA-LEED Abbildungen der einzelnen Phasen. Die Phasendiagramme von CuPc/Ag(111) und TiOPc/Ag(111) fallen für $\Theta \leq 1$ ML nahezu identisch aus [40]. Ebenso wie bei TiOPc/Ag(111) liegt eine quadratische Gitterstruktur zu Grunde [39, 41]. Während die Adsorptionsgeometrien von CuPc und TiOPc in der

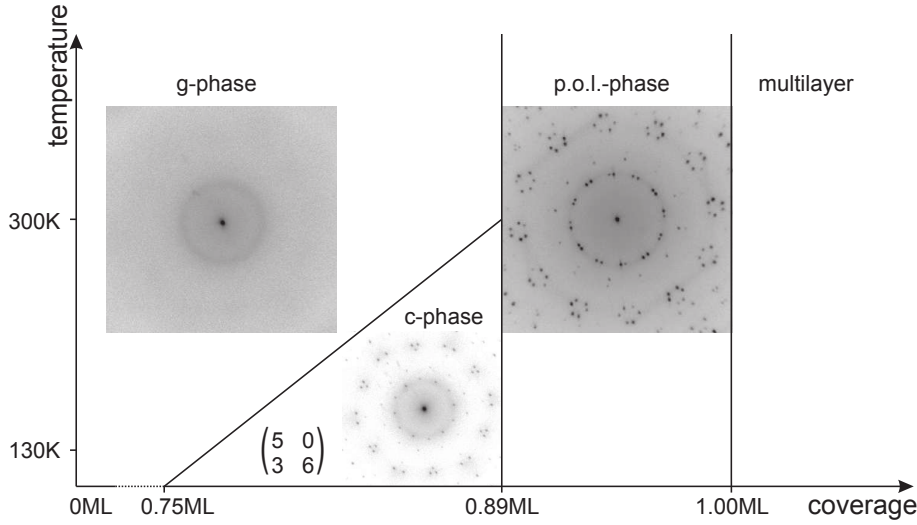


Abb. 2.6: Phasendiagramm von CuPc/Ag(111) im Bedeckungsbereich $\Theta \leq 1$ ML aus [40, 41]. Drei Phasenbereiche können identifiziert werden (g-Phase, c-Phase und P.O.L.-Phase). Zu jedem Phasenbereich ist eine beispielhafte SPA-LEED-Messung gezeigt. Die Phasen sind analog zu TiOPc/Ag(111) in Abb. 2.3.

Monolage große Ähnlichkeiten aufweisen, ergeben sich unter anderem unterschiedliche Austrittsarbeiten auf Grund des fehlenden intramolekularen Dipols bei CuPc [41] im Vergleich zu TiOPc [23, 36].

2.3 Grenzflächenzustände an Ag(111)

In Kapitel 6 werden Transferdynamiken unter Einfluss des Grenzflächenzustandes beschrieben. Der Grenzflächenzustand des hierbei als Modellsystem betrachteten TiOPc auf Ag(111) wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals in Kapitel 5 charakterisiert. Im nachfolgenden Abschnitt soll die allgemeine Klasse dieser Art von Grenzflächenzuständen auf Ag(111) am Beispiel PTCDA/Ag(111) eingeführt werden, da für dieses Modellsystem der Grenzflächenzustand erstmals beschrieben und erklärt wurde [17, 25].

Temirov et al. [25] beobachteten für PTCDA/Ag(111) einen stark dispergierenden unbesetzten Zustand ca. 0.7 eV über E_F mit einer effektiven Masse von ca. $0.47 m_e$ mittels Rastertunnelspektroskopie (*Scanning Tunneling Spectroscopy* (STS)). Dieser sogenannte Grenzflächenzustand (*Interface State*, IS) wurde als mit dem Substrat hybridisiertes LUMO+1 beschrieben. Zeit- und energieföhlöste 2PPE-Messungen von Schwalb et al. in Marburg [17] bestimmten die Energie zu 0.6 eV über E_F mit einer effektiven Masse von ca. $0.39 m_e$. Auf Grund der höheren Energieauflöfung gegenüber STS-Messungen konnte die Dispersion des Grenzflächenzustandes genauer bestimmt werden. Des Weiteren führten die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen zur bis heute gültigen Interpretation des Grenzflächenzustandes als energetisch hochgescho-

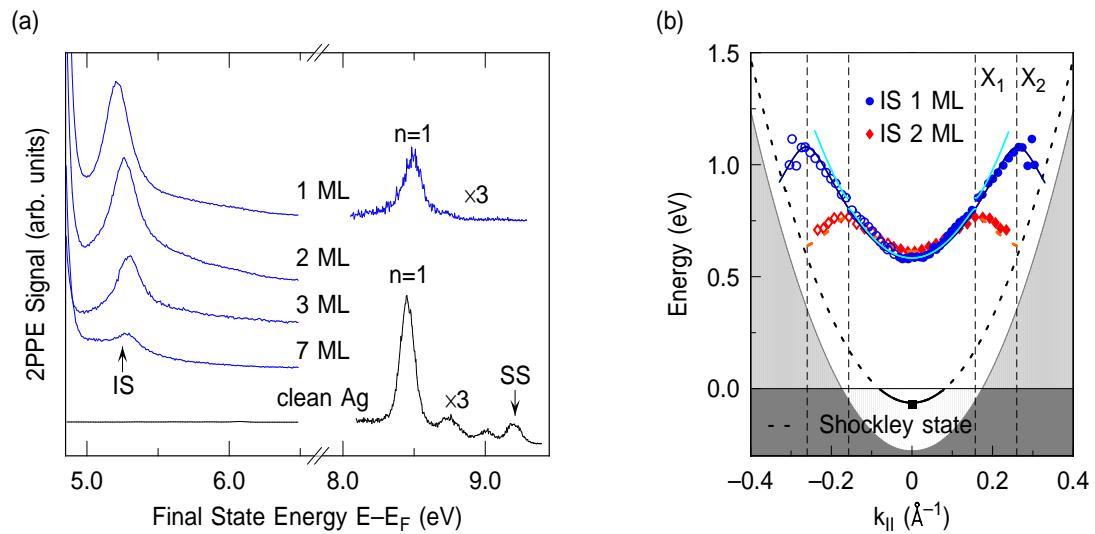


Abb. 2.7: Der PTCDA/Ag(111) Grenzflächenzustand (IS) gemessen mit 2PPE von Schwalb et al. [17]. (a) Schichtdickenabhängigkeit der Intensität des IS. Mit zunehmender Schichtdicke an PTCDA verliert der IS an 2PPE-Intensität. (b) Dispersion des IS im Bandschema mit projizierter Volumenbandstruktur der Ag(111)-Oberfläche. Die Energieachse ergibt sich aus der Endzustandsenergie über Subtraktion der UV-Energie des Laserimpulses von $\hbar\omega = 4.68$ eV. Der IS liegt innerhalb der projizierten Bandlücke. Ebenfalls schematisch eingezeichnet ist der unverschobene Shockley-Zustand (SS) des sauberen Ag(111). Dispersion von IS und SS stimmen nahezu überein.

bener Shockley-Oberflächenzustand (SS), dessen Wellenfunktion molekulare Eigenschaften innerhalb der ersten Moleküllage aufweist, d.h. die molekulare Wellenfunktion mischt dort zum IS bei [17, 42–46]. Im Nachfolgenden werden diese Ergebnisse daher ausführlicher vorgestellt.

In Abb. 2.7 (a) ist das 2PPE-Signal des Grenzflächenzustandes (IS) gegen die Endzustandsenergie des 2PPE-Prozesses für variierende PTCDA-Schichtdicken aufgetragen. Die energetische Position von IS entspricht, bezogen auf die Energie relativ zum Fermi-Niveau, ca. $E - E_F = 0.6$ eV. Die energetische Position des Grenzflächenzustandes bleibt nahezu konstant für verschiedene Schichtdicken, jedoch nimmt die Intensität mit zunehmender Schichtdicke ab. Dies bekräftigt den Ursprung des IS an der Metall-Molekül-Grenzfläche. Abb. 2.7 (b) zeigt die experimentell bestimmte Dispersionsrelation des IS im projizierten Bandschema der Ag(111)-Oberfläche. Ebenso eingetragen ist der SS der unbedeckten Oberfläche. Dies verdeutlicht die vergleichbaren Dispersionen von IS und SS bei unterschiedlichen Bindungsenergien der Zustände.

Abb. 2.8 (a) beinhaltet zeitaufgelöste 2PPE-Messungen an einer Monolage PTCDA auf Ag(111) bei Raumtemperatur $T = 300$ K und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff $T = 90$ K [17, 44]. Hieraus folgt eine Lebensdauer des Grenzflächenzustandes bei Raumtemperatur von ca. 53 fs und bei 90 K von ca. 26 fs. Diese Lebensdauern fallen für einen molekularen Zustand, der zusätzlich in der Substratbandlücke liegt (vgl.

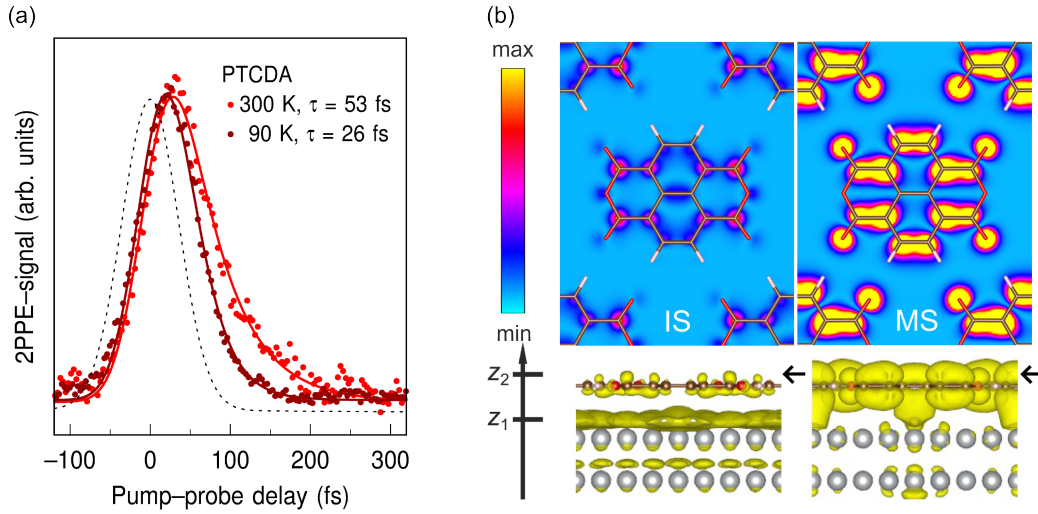


Abb. 2.8: (a) Zeitaufgelöste 2PPE des Grenzflächenzustandes an einer Monolage PTCDA auf Ag(111) aus [44]. Die gestrichelte Kurve stellt die Kreuzkorrelation aus Pump- und Abfrage-Impuls dar. Bei einer Proben temperatur von 90 K ergibt sich eine Lebensdauer von ca. 26 fs und bei 300 K von ca. 53 fs. (b) Lokalisierung des Grenzflächenzustandes in der Molekülebene am Beispiel NTCDA/Ag(111) aus [45]. Oben: Schnitte durch IS- und MS-Ladungsverteilung an der Position z_2 . MS bezeichnet das nach Adsorption besetzte, ehemalige LUMO des NTCDA. Unten: Darstellung der Ladungsverteilungen senkrecht zur Oberfläche. Die Position z_2 der Schnitte ist markiert.

Abb. 2.7 (b)), zu gering aus. Daraus kann auf einen großen räumlichen Überlapp der zu Grunde liegenden Wellenfunktion des IS mit dem Substrat geschlossen werden. Die abgeschätzte Größe des räumlichen Überlapps entspricht der des Shockley-Zustandes der sauberen Ag(111) Probe [17]. Diese Ergebnisse verdeutlichen den SS-Beitrag des IS, welcher theoretisch bestätigt wird [42, 43, 45, 46]. Gleichzeitig weisen die theoretischen Rechnungen auf die beigemischten Molekülorbitale hin, welche in den STS-Messungen beobachtet wurden und dort zur Interpretation des IS als modifiziertes LUMO+1 führten [25].

Ein Beispiel für eine solche Rechnung an NTCDA/Ag(111) führt Abb. 2.8 (b) auf. Aufgetragen ist in der oberen Hälfte ein Schnitt durch die Ladungsträgerverteilung des IS und eines molekulare Zustandes MS (dem nach Adsorption gefüllten, ursprünglichen LUMO des NTCDA) parallel zur Oberfläche an der Position z_2 . Die Ladungsverteilungen senkrecht zur Oberfläche sowie die Position z_2 sind in der unteren Hälfte des Bildes dargestellt. Der molekulare Zustand MS zeigt eine ausgeprägte Lokalisierung der Ladungsdichte im Bereich der Moleküle. Der IS ist senkrecht zur Oberfläche deutlich delokalierter als MS, aber weist innerhalb der Molekülebene ebenso eine Lokalisierung im Bereich der Moleküle auf. Dies verdeutlicht den beigemischten molekularen Charakter der IS-Wellenfunktion innerhalb der ersten Moleküllage. Für kleinere z und somit den Hauptteil der Wellenfunktion des IS, die bis zu 75 Prozent im Silberfestkörper liegt, ergibt sich hingegen eine zum SS-Zustand

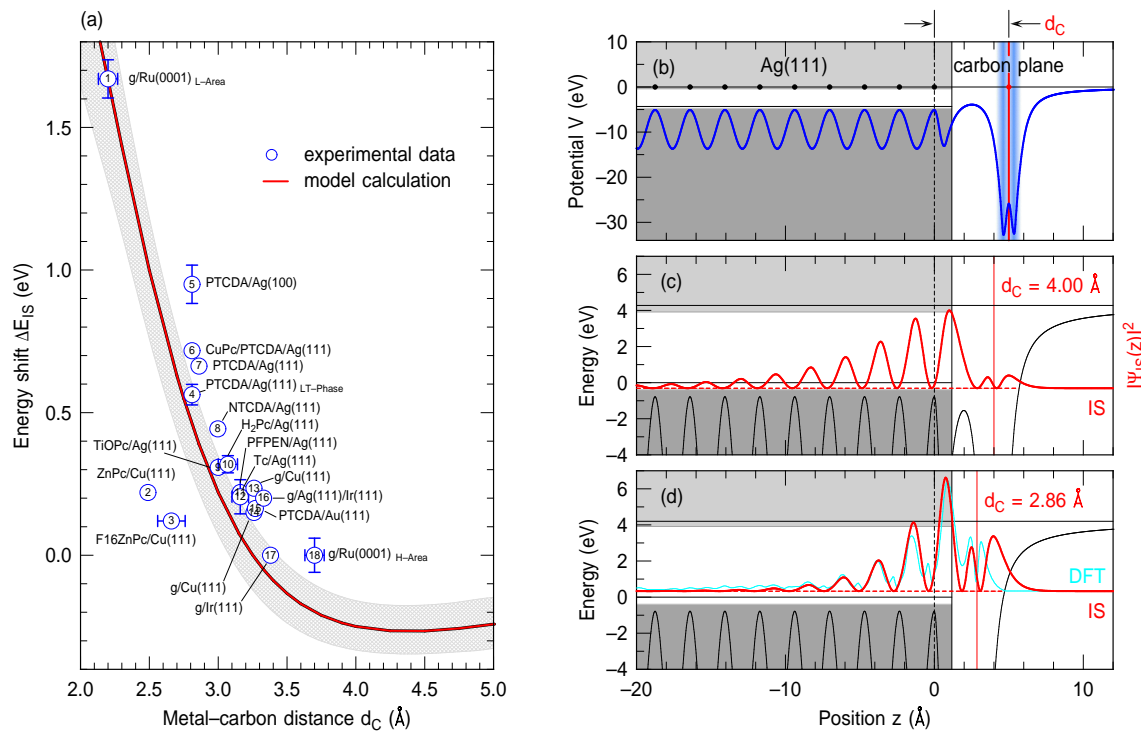


Abb. 2.9: 1d-Modell zur Beschreibung des IS nach [47]. (a) Universelle Abhängigkeit des Energieverschiebs des SS in Abhängigkeit des Molekül-Metall-Abstandes gemäß 1d-Modell. Zum Vergleich sind als nummerierte Punkte experimentelle Werte angegeben. Die Quellen dieser Werte werden von Armbrust et al. im Detail aufgeführt [47]. (b) Typisches Potential des 1d-Modells. (c), (d) Aus dem 1d-Modell berechnete Wellenfunktionen für gegebene Abstände d_C . (d) entspricht dem Abstand von PTCDA/Ag(111). DFT-Daten der Ladungsdichte sind zum Vergleich als cyane Kurve eingezeichnet.

vergleichbare Wahrscheinlichkeitsdichte [45].

Unter Vernachlässigung der Lokalisierung parallel zur Oberfläche lässt sich ein Großteil der Eigenschaften des IS über eine vereinfachte Modellbeschreibung senkrecht zur Oberfläche erfassen [47]. Hierzu wird der Metallfestkörper über das Zwei-Band-Modell quasifreier Elektronen [48] beschrieben, während ein eindimensionales Graphenpotential [49] die π -konjugierten Moleküle modelliert [47, 50]. Graphen stellt die einfachste verallgemeinerte Repräsentation eines π -Elektronensystems dar. Als freier Parameter des Modells verbleibt der Abstand d_C der Moleküllage von der Oberfläche. Abb. 2.9 (b) beinhaltet ein typisches konstruiertes Modellpotential für einen bestimmten Abstand d_C . In Abb. 2.9 (c) und (d) sind die berechneten Wahrscheinlichkeitsdichten der Wellenfunktionen bei gewählten Abständen $d_C = 4.0$ Å und $d_C = 2.86$ Å aufgeführt. Letzterer in Abb. 2.9 (d) entspricht dem Abstand von PTCDA auf Ag(111), weshalb die aus dem 1d-Modellpotential gewonnene Dichte direkt mit Ergebnissen aus DFT-Rechnungen verglichen werden kann [43, 47]. Es zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung der Modell- und der DFT-Rechnung.

Die aufgeführten Wellenfunktionen visualisieren den zuvor angesprochenen räumlichen Überlapp mit dem Silberfestkörper. Gleichzeitig ergibt sich eine Wahrscheinlichkeitsdichte in der Molekülebene, welche stark vom Molekül-Metall-Abstand abhängt, wie ein direkter Vergleich von Abb. 2.9 (c) und (d) offenbart. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch mögliche Transferdynamiken und die Kopplung von molekularen Zuständen mit dem Grenzflächenzustand eine deutliche Abstandsabhängigkeit aufweisen sollten. Überdies bestimmt der Abstand d_C maßgeblich den Energieverschiebung des Shockley-Oberflächenzustandes, d.h. die Bindungsenergie des entstehenden Grenzflächenzustandes IS. Abb. 2.9 (a) zeigt den berechneten Energieverschiebung des SS zum IS ΔE_{IS} in Abhängigkeit des Molekül-Metall-Abstandes im 1d-Modell. Ein Verschiebung des SS, d.h. ein Grenzflächenzustand IS, wurde für eine Vielzahl von Molekül-Metall-Systemen beobachtet. Abb. 2.9 (a) vergleicht Literaturwerte mit der berechneten universellen Kurve des 1d-Modells [47]. Der im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 5 bestimmte Wert für TiOPc/Ag(111) wurde von Armbrust et al. bereits unter der Ziffer 9 in Abb. 2.9 (a) eingefügt.

Insgesamt ergibt sich eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen berechnetem erwarteten Verschiebung gemäß 1d-Modell und experimentell beobachtetem energetischen Verschiebung des SS zum IS. Dies bestätigt die Bedeutung des Metall-Molekül-Abstandes für die Herausbildung eines unbesetzten Grenzflächenzustandes, der entsteht, wenn der SS über das Fermi-Niveau schiebt. Die allgemeine Beschreibung, der über das Graphenpotential lediglich ein π -Elektronensystem zu Grunde liegt, offenbart des Weiteren, dass in einer Vielzahl von Molekül-Metall-Systemen das Auftreten eines unbesetzten Grenzflächenzustandes erwartet werden kann. Beobachtet wurde ein unbesetzter Grenzflächenzustand unter anderem bereits für PTCDA/Ag(111) [17, 44], PTCDA/Ag(100) [46], NTCDA/Ag(111) [44, 51], H₂Pc/Ag(111) [26] und FePc/Ag(111) [26].

2.3.1 Ladungsträgertransfer an PTCDA/Ag(111)

In der vorliegenden Arbeit in Kapitel 6 wird der Einfluss des Grenzflächenzustandes auf den Ladungsträgertransfer an TiOPc/Ag(111) sowie an PTCDA/TiOPc/Ag(111) untersucht. Insbesondere an PTCDA/Ag(111) existieren bereits komplementäre Messungen, welche im Nachfolgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Abb. 2.10 zeigt die Ergebnisse einer kombinierten Studie aus 2PPE und zeitaufgelöster Photolumineszenz durchgeführt von Andreas Namgalies im Rahmen seiner Doktorarbeit [30]. In dieser Studie wurde an einer festen Energieposition unterhalb des Grenzflächenzustandes das zeitaufgelöste 2PPE-Signal für variierende Schichtdicken von PTCDA auf Ag(111) und Au(111) vermessen. Das zeitaufgelöste 2PPE-Signal weist einen komplizierten Verlauf auf, der über eine exponentielle Anpassung mittels dreier unabhängiger Lebensdauern beschrieben wird. Abb. 2.10 beinhaltet als ausgefüllte Rechte- bzw. Dreiecke die jeweils längste Lebensdauer dieser Anpassungen für

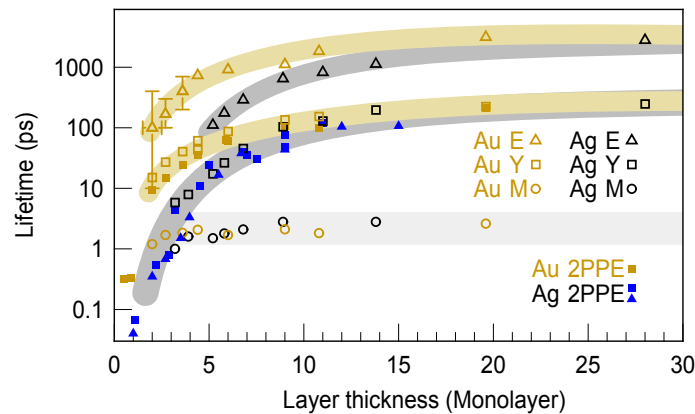


Abb. 2.10: Lebensdauern der exzitonen Photolumineszenzsignale E, Y und M sowie einer ausgewählten 2PPE-Komponente für PTCDA-Lagen auf Ag(111) oder Au(111) nach [30]. Für dünne PTCDA-Schichten offenbart sich eine deutliche Abweichung der Lebensdauern zwischen dem Gold- und dem Silbersubstrat.

eine bestimmte Schichtdicke PTCDA auf Ag(111) oder Au(111). Für die gleichen Systeme wurden über zeitaufgelöste Photolumineszenz die Lebensdauern der als E, Y und M benannten exzitonen Photolumineszenzsignale ermittelt. Unausgefüllte Symbole in Abb. 2.10 repräsentieren diese Lebensdauern. Auf Grund der vergleichbaren Lebensdauern wurde der Ursprung des langlebigen 2PPE-Signals auf die Y-Exzitonen des PTCDA zurückgeführt.

M steht für Monomer und bezeichnet das auf ein PTCDA-Molekül lokalisierte Frenkel-Exziton. Die Lebensdauer dieses Monomers unterschreitet die zeitliche Auflösung des Photolumineszenzaufbaus. Für die Lebensdauern der 2PPE sowie der beiden anderen Photolumineszenzsignale E und Y beobachtet man beim Vergleich zwischen Gold und Silber eine interessante Schichtdickenabhängigkeit. Während bei großen Schichtdicken die Lebensdauern unabhängig vom Substrat sind, zeigen sich für kleinere Schichtdicken deutliche Unterschiede. Insbesondere fallen die Lebensdauern auf Silber durchweg geringer aus als auf Gold. Über ein Modell wurde ein Teil dieses Unterschiedes auf den Einfluss des PTCDA-Grenzflächenzustandes zurückgeführt, welcher sich auf Ag(111), jedoch nicht auf Au(111) herausbildet. Zusammenfassend folgt aus dieser Studie ein indirekter Hinweis auf eine vom Grenzflächenzustand beeinflusste Ladungsträgerdynamik für wenige Lagen PTCDA-Bedeckung auf Silber (111).

Eine direkte Untersuchung des Grenzflächenzustandes und seiner Rolle in der Ladungsträgerdynamik an 2 ML PTCDA auf Ag(111) wurde im Rahmen der Masterarbeit von Jonas Zimmermann durchgeführt [52]. Abb. 2.11 visualisiert 2PPE-Spektren von 2 ML PTCDA/Ag(111) für verschiedene Photonenenergien des Anregimpulses. Der PTCDA-Grenzflächenzustand wurde farbig markiert hervorgehoben. Betrachtet man die Intensität dieses Zustandes, so kann eine Resonanz bei ca. 2.2-2.3 eV beobachtet werden. Diese Resonanz entspricht der optischen Anregung von Exzitonen in

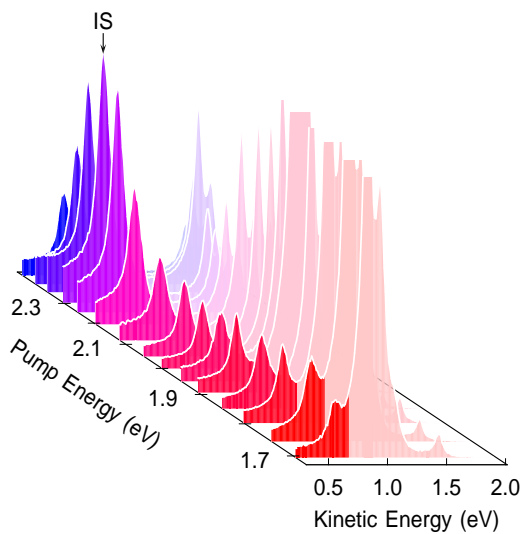


Abb. 2.11: 2PPE-Spektren von 2 ML PTCDA/Ag(111) für verschiedene Anregungsenergien. Der PTCDA-Grenzflächenzustand ist farbig hervorgehoben und weist eine Resonanz seiner Intensität bei einer Anregung mit ca. 2.2-2.3 eV auf.

der zweiten PTCDA-Lage. Die Ergebnisse wurden so interpretiert, dass ein Transfer von Elektronen aus der angeregten zweiten PTCDA-Lage in den Grenzflächenzustand auftritt. Diesem Transfer konnte mittels 2PPE zeitaufgelöst gefolgt werden (siehe Abschnitt 6.6.1 für eine detailliertere Ausführung).

Zusammenfassend weisen die aufgeführten Studien auf einen Einfluss des PTCDA-Grenzflächenzustandes auf die Ladungsträgerdynamik in dünnen Schichten PTCDA auf Ag(111) hin. Während für PTCDA bereits Hinweise auf einen solchen Einfluss gefunden wurden, steht dieser Beweis für weitere molekulare Systeme noch aus. Zusätzlich ist eine direkte Betrachtung der Dynamik des Grenzflächenzustandes (vergleichbar zu [52]) kombiniert mit einer systematischen Variation verschiedener Parameter wie der Schichtdicke (vergleichbar zu [30]) erstrebenswert, um eine direkte und systematische Untersuchung der Ladungsträgerdynamik unter dem Einfluss eines Grenzflächenzustandes zu ermöglichen. Dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 6 weiterverfolgt und ausgebaut.

2.4 Bildpotentialzustände

Die Existenz von Bildpotentialzuständen an Metalloberflächen wurde erstmals von Echenique und Pendry 1978 theoretisch über einen Streuansatz vorhergesagt [53]. Diese Vorhersagen wurden daraufhin experimentell mittels inverser Photoemission [54, 55] und 2PPE [56] bestätigt. Bildpotentialzustände haben sich auf Grund ihrer experimentellen [31, 57–60] und theoretischen [48, 49, 61, 62] Zugänglichkeit als ergiebige Modellsysteme für eine Vielzahl interessanter Effekte etabliert. Hervorzuheben sind hierbei unter anderem das Auftreten von Quantenschwebungen zwischen Bildpotentialzuständen [31] oder auch die kohärente Kontrolle elektrischer Ströme in Bildpotentialzuständen auf Metallen [32]. Gleichzeitig wurden in Bildpotentialzuständen eine Vielzahl interessanter Vielteilcheneffekte theoretisch und experimentell stu-

diert [62, 63]. Im nachfolgenden Abschnitt sollen kurz grundlegende Eigenschaften und Modellbeschreibungen von Bildpotentialzuständen an Metalloberflächen eingeführt werden.

2.4.1 Beschreibung von Bildpotentialzuständen

Elektronen oberhalb eines Metalls erzeugen an der Metalloberfläche eine Ladung, die zu einem verschwindenden Feld im Metallfestkörper führt. Jedes Elektron erfährt eine attraktive Kraft

$$F(z) = -\frac{e^2}{(2z)^2} \quad (2.4)$$

in Richtung der Oberfläche. z bezeichnet den Abstand zum Metall bzw. zur Spiegelebene bei $z = 0$. e ist die Elementarladung. Das außerhalb des Metalls entstehende elektrische Feld für ein Elektron bei z bildet sich formal äquivalent zu einer gedachten Konfiguration ohne Oberflächenladung aber mit positiver Bildladung bei $-z$. Aus diesem Grund wird das zugehörige Potential

$$V(z) = -\frac{e^2}{4z} = -\frac{14.4}{4z} \text{ eV}\text{\AA} \quad (2.5)$$

für $z > 0$ Bildpotential genannt [61]. Abb. 2.12 (a) visualisiert ein entsprechendes Elektron, die zugehörige positive Bildladung sowie die Feldlinien des entstehenden elektrischen Feldes.

Parallel zur Oberfläche liegt ein freies Elektronengas vor und die Wellenfunktion kann gemäß

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{A}} \psi(z) e^{ik_{\parallel} r_{\parallel}} \quad (2.6)$$

in den Variablen z senkrecht und r_{\parallel} parallel zur Oberfläche separiert werden. A dient der Normierung der Wellenfunktion. k_{\parallel} bezeichnet den zugehörigen Parallelimpuls. Die Energieeigenwerte lassen sich entsprechend analog zu

$$E = \epsilon + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_e} \quad (2.7)$$

separieren, d.h. parallel zur Oberfläche liegt ein freies Elektronengas mit parabolischer Dispersionsrelation vor, während die Bindungsenergie ϵ über das Bildpotential senkrecht zur Oberfläche definiert wird. m_e bezeichnet die Elektronenmasse. Die Lösung der eindimensionalen Schrödingergleichung in z führt zu einer

$$\epsilon_n = -\frac{0.85}{(n+a)^2} \text{ eV} \quad (2.8)$$

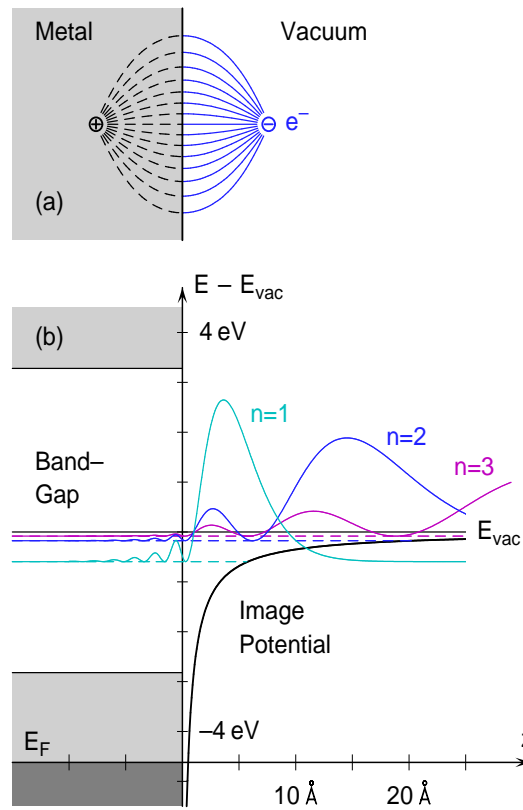


Abb. 2.12: (a) Skizze des elektrischen Feldes zwischen einem Elektron vor einer Metalloberfläche sowie der induzierten Bildladung. (b) Wahrscheinlichkeitsdichten der ersten drei Bildpotentialzustände der Cu(100)-Oberfläche. Ebenfalls grau gezeigt ist die projizierte Volumenbandstruktur der Cu(100)-Oberfläche am $\bar{\Gamma}$ -Punkt.

Rydberg-Serie in den Bindungsenergien mit den Quantenzahlen $n = 1, 2, 3, \dots$. Die Form der Wellenfunktionen in Abhängigkeit von z und die Bindungsenergien ϵ_n der Bildpotentialzustände relativ zum Vakuumniveau hängen vom Quantendefekt a ab. Die Anpassung der Lösung der Wellenfunktion im Vakuum für $z > 0$ an die Lösung im Metallfestkörper schlägt sich direkt im Quantendefekt a nieder. a korreliert hierbei mit der energetischen Position der Bildpotentialzustände relativ zur projizierten Volumenbandlücke der Metalloberfläche. a variiert zwischen $a = 0$ am Leitungsbandminimum über 0.25 in der Mitte der Bandlücke bis zu $a = 0.5$ am Valenzbandmaximum. Abb. 2.12 (b) illustriert die Wahrscheinlichkeitsdichten $|\psi_n(z)|^2$ und Bindungsenergien der ersten drei Bildpotentialzustände für $k_{\parallel} = 0$ auf Cu(100). Mit steigender Quantenzahl n entfernen sich die Maxima der Wahrscheinlichkeitsdichten von der Oberfläche. Für Cu(100) befinden sich das Vakuumniveau E_{vac} und somit die Bildpotentialzustände ungefähr in der Mitte der projizierten Volumenbandlücke. Der experimentell bestimmte Quantendefekt beläuft sich auf ca. 0.2 [64].

An der oberen Bandkante, d.h. in der Nähe des Leitungsbandminimums, ver-

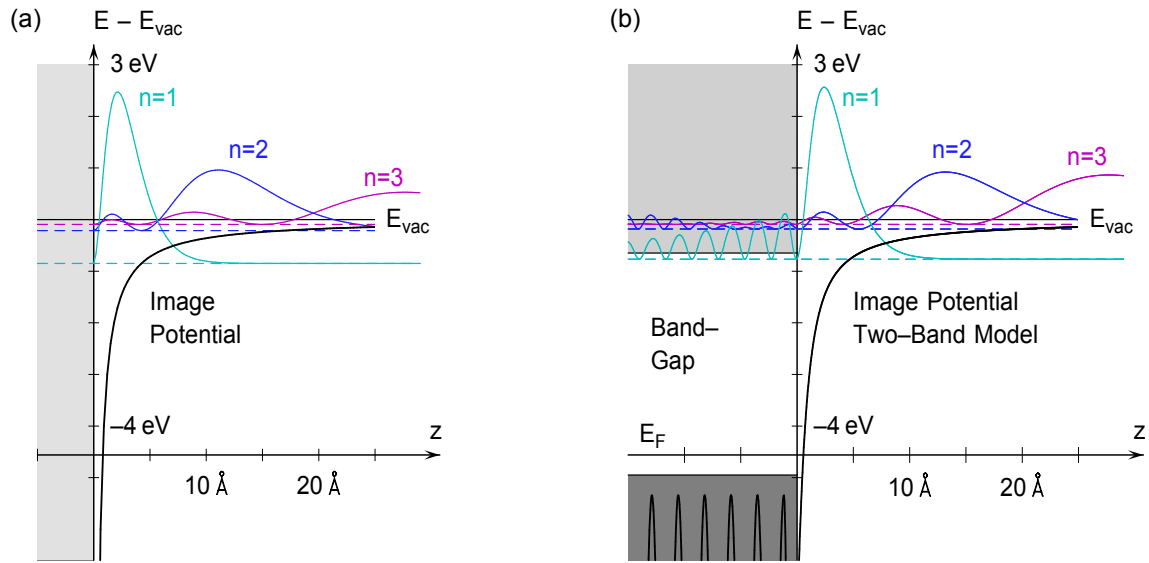


Abb. 2.13: (a) Wahrscheinlichkeitsdichten der Bildpotentialzustände gemäß Gl. 2.10 bei unendlicher Barriere für $z < 0$. (b) Wahrscheinlichkeitsdichten der Bildpotentialzustände der Ag(111)-Oberfläche im Zwei-Band-Modell [65]. Ebenso in grau skizziert ist die projizierte Volumenbandstruktur der Ag(111)-Oberfläche.

schwindet der Quantendefekt $a \rightarrow 0$. Die Bindungsenergien vereinfachen sich zu

$$\epsilon_n = -\frac{0.85}{n^2} \text{ eV}. \quad (2.9)$$

Die zugehörigen Wellenfunktionen außerhalb des Metalls für $z > 0$ folgen als Lösungen des Potentials aus Gl. 2.5, wobei der Halbraum $z < 0$ aus numerischen Gründen als unendliche Barriere angesehen wird [61]. Sie ergeben sich analog zu den radialen Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms ψ_n^{hydrogen} zu

$$\psi_n(z) \propto z \psi_n^{\text{hydrogen}}(z/4). \quad (2.10)$$

Abb. 2.13 (a) beinhaltet die Wahrscheinlichkeitsdichten dieser Wellenfunktionen. Die Ag(111)-Oberfläche stellt ein System dar, in dem der Fall $a \rightarrow 0$ nahezu realisiert ist. Abb. 2.13 (b) zeigt die in einem Zwei-Band-Modell quasifreier Elektronen [48, 61] berechneten Wahrscheinlichkeitsdichten $|\psi_n(z)|^2$ der ersten drei Bildpotentialzustände auf Ag(111) [65]. Ein Vergleich mit den Wahrscheinlichkeitsdichten gemäß Gl. 2.10 in Abb. 2.13 (a) offenbart eine sehr gute Übereinstimmung außerhalb des Metalls für $z > 0$. Gleichzeitig kann das Potential aus Gl. 2.5 bei unendlicher Barriere im Halbraum $z < 0$ in drei Dimensionen numerisch deutlich effizienter gelöst werden als ein Zwei-Band-Modell. Aus diesem Grund basiert die Modellierung des ersten Bildpotentialzustandes der Phthalocyanin-bedeckten Ag(111)-Oberfläche in Kapitel 7 auf diesem Potential.

2.4.2 Bildpotentialzustände an adsorbatbedeckten Oberflächen

Bildpotentialzustände treten auch an adsorbatbedeckten Metalloberflächen auf. Adsorbate können hierbei interessante Modifikationen der Bildpotentialzustände verursachen [8, 11, 60, 66–73]. Dies gilt sowohl für physisorbierte Adsorbate wie Edelgase [66, 73] als auch für stärker wechselwirkende Adsorbate wie Moleküle [8, 11, 60, 67–71] oder auch Graphen [72].

Edelgase auf Cu(100)

Systematische Studien der Edelgase Xe, Kr, Ar [66] und Ne [74] auf Cu(100) konnten die deutliche Abhängigkeit der Bindungsenergie und der Lebensdauer der Bildpotentialzustände vom Leitungsband der physisorbierten Adsorbate aufzeigen. Abb. 2.14 beinhaltet eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse. Im oberen Teil der Abbildung sind die Bindungsenergien der ersten drei Bildpotentialzustände gegen die jeweilige Adsorbatbedeckung aufgetragen. Die grün schattierten Bereiche markieren die Positionen der Leitungsbänder der Edelgase. Im unteren Teil der Abbildung befinden sich die zugehörigen Elektronenlebensdauern der Bildpotentialzustände in Abhängigkeit von der Bedeckung. Für Bildpotentialzustände unterhalb des Leitungsbandminimums steigt die Bindungsenergie und Lebensdauer mit der Schichtdicke. Bildpotentialzustände in der energetischen Region des Leitungsbandes, wie der $n = 2$ sowie $n = 3$ bei Xe oder bei Kr, weisen ein oszillatorisches Verhalten der Bindungsenergie und Lebensdauer auf. Die Beobachtungen lassen sich qualitativ über das dielektrische Kontinuumsmodell nachvollziehen [75–77]. Nach diesem Modell werden mit steigender Schichtdicke die Bildpotentialzustände immer weiter vom Metall entkoppelt, d.h. ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeiten hinausgedrängt, wodurch ihre Bindungsenergien und Lebensdauern zunehmen. Falls sich der Bildpotentialzustand energetisch im Adsorbatleitungsband befindet, können Resonanzen in Abhängigkeit der Schichtdicke auftreten, bei denen die Wellenfunktion in die Adsorbatlagen eindringt [75]. Dies führt zum beobachteten oszillatorischen Verhalten [75].

Graphen auf Ru(0001)

Eine Abstandsabhängigkeit kann auch bei deutlich stärker wechselwirkenden Adsorbaten wie Graphen auf Ru(0001) zu einer Modifizierung der Bildpotentialzustände führen [72]. Graphen auf Ru(0001) formt auf Grund der unterschiedlichen Gitterkonstanten zwischen Adsorbat- und Substratgitter eine Moiré-Struktur mit einer Periodizität von etwa 30 Å. Die Graphenschicht bildet periodisch Hügel und Täler aus, d.h. es wechseln sich periodisch Gebiete mit einem größerem und kleinerem Abstand des Graphen zum Ru(0001)-Substrat ab [72]. Der erste Bildpotentialzustand hat im Gebiet der Hügel eine andere Bindungsenergie und Lebensdauer als im Gebiet der

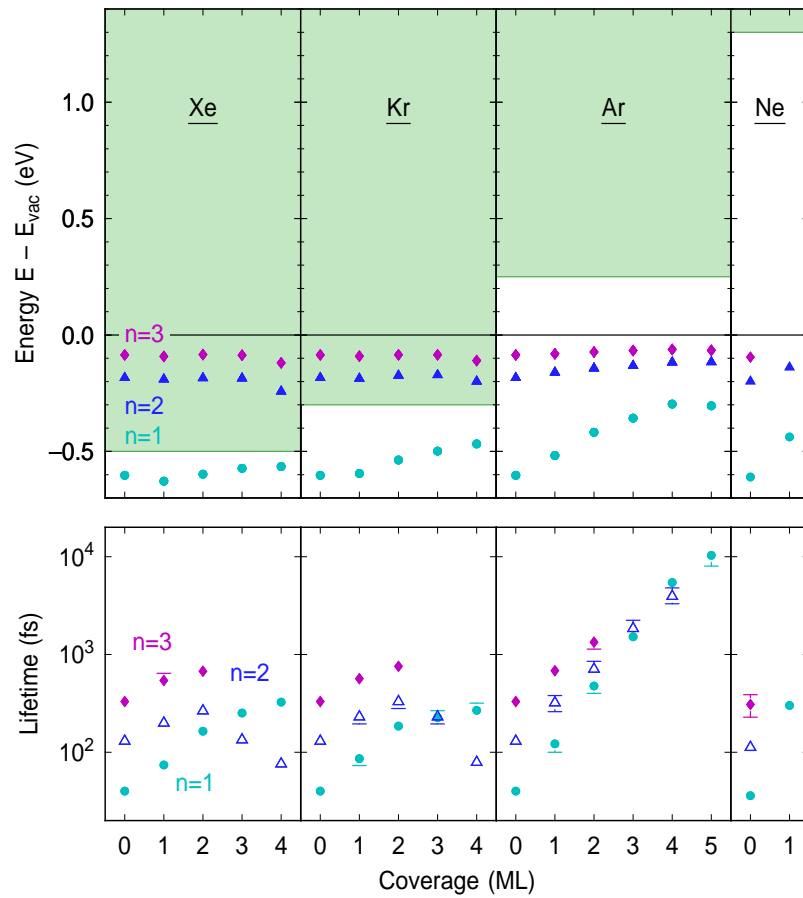


Abb. 2.14: Einfluss der Edelgasbedeckung von Xe, Kr, Ar und Ne auf Cu(100) auf die Bindungsenergie und Lebensdauer der Bildpotentialzustände [65, 66, 74, 75]. Die Leitungsbänder der Edelgase sind grün schattiert eingezeichnet.

Täler. In den Spektren erscheinen daher zwei erste Bildpotentialzustände $n = 1$ und $n = 1'$. Im Gebiet der Hügel lokalisiert der Bildpotentialzustand mit einer erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit unterhalb des Graphen, d.h. er rückt im Vergleich zu den Tälergebieten näher an das Substrat heran, wodurch seine Bindungsenergie sowie seine effektive Masse steigen und die Lebensdauer sinkt [72].

Moleküle auf Metalloberflächen

Bildpotentialzustände wurden auch an einer Vielzahl von Molekül-bedeckten Metalloberflächen, wie PTCDA/Ag(111) [68] oder PFP/Ag(111) [70], nachgewiesen und vermessen [8, 11, 60, 67, 69, 71]. Wie bei den bisher vorgestellten Studien an Edelgasen und Graphen, lässt sich die theoretische Beschreibung in diesen Untersuchungen auf Grund der Symmetrie meist auf eine Dimension senkrecht zur Oberfläche reduzieren. Selbst im Fall der Graphenoberfläche erlaubt die Größe des Moiré-Gitters bei der theoretischen Modellierung weiterhin eine separate Betrachtung der Hügel- und Täler-

regionen in einer Dimension [72]. Es existieren nur wenige Studien [69, 71], die den Einfluss der lateralen Korrugation parallel zur Oberfläche thematisieren und aus diesem Grund eine dreidimensionale Beschreibung benötigen. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss periodisch angeordneter Dipole auf Bildpotentialzustände experimentell und theoretisch über ein dreidimensionales Modell am Beispiel TiOPc/Ag(111) in Kapitel 7 aufgeklärt. Hierfür müssen die Poisson- und Schrödingergleichung numerisch in drei Dimensionen gelöst werden. Dies erfolgt mittels Finiter-Differenzen-Verfahren, welche im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

2.5 Finite-Differenzen-Verfahren

Bei der Poisson- und der Schrödinger-Gleichung handelt es sich um partielle Differentialgleichungen. Eine Klasse numerischer Verfahren zur Lösung partieller Differentialgleichungen basiert auf der Ersetzung der analytischen, kontinuierlichen partiellen Ableitungen durch Differenzenquotienten auf einem diskretisierten, äquidistanten Gitter. Diese Methoden fasst man unter dem Begriff Finite-Differenzen-Verfahren zusammen. Zur Lösung der Poisson- und der Schrödinger-Gleichung müssen partielle Ableitungen erster und zweiter Ordnung durch Differenzenquotienten ersetzt werden. Für die partiellen Ableitungen erster Ordnung wird in dieser Arbeit der zentrale Differenzenquotient erster Ordnung

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_i} \approx \left. \frac{\Delta f}{\Delta x} \right|_{x_i} = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2h} \quad (2.11)$$

gewählt. $f_i = f(x_i)$ bezeichnet hierbei eine beliebige, von einer Variablen x abhängige Funktion an der Stelle x_i . h stellt die Schrittweite des äquidistanten, diskreten Gitters dar. Der zentrale Differenzenquotient zweiter Ordnung

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{x_i} \approx \left. \frac{\Delta^2 f}{\Delta x^2} \right|_{x_i} = \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{h^2} \quad (2.12)$$

ersetzt die partiellen Ableitungen zweiter Ordnung.

Für partielle Differentialgleichungen können verschiedene Randbedingungen formuliert werden. Periodische, Dirichlet- und Neumann-Randbedingungen sollen in einer Dimension kurz erläutert werden. Ein beliebiges Intervall sei auf einem äquidistanten Gitter mit Schrittweite h und Punktzahl N diskretisiert, d.h. es existieren Funktionswerte von f_0 bis f_{N-1} auf dem Intervall. Am Rand des Intervalls bei $i = 0$ benötigt die Aufstellung von Gleichung 2.11 und 2.12 eine Randbedingung, da $f_{i-1} = f_{-1}$ außerhalb des Intervalls liegt und somit undefiniert ist. Das Gleiche gilt am zweiten Rand des Gitters bei $i = N - 1$ für den Funktionswert $f_{i+1} = f_N$. Periodische

Randbedingungen können direkt über

$$f_{-1} = f_{N-1} \quad (2.13)$$

$$f_N = f_0 \quad (2.14)$$

implementiert werden. Dirichlet-Randbedingungen definieren einen festen Funktionswert der Lösung auf dem Rand des Gitters gemäß

$$f_{-1} = c_{-1} \quad (2.15)$$

$$f_N = c_N \quad (2.16)$$

mit zwei wählbaren konstanten Funktionswerten c_{-1} und c_N . Neumann-Randbedingungen fixieren die Ableitung der Funktion auf dem Rand des Gitters. Bei $i = 0$ gilt über den Rückwärtsdifferenzenquotienten erster Ordnungen

$$\left. \frac{\Delta f}{\Delta x} \right|_{x_i} = \frac{f_i - f_{i-1}}{h} = c_{\text{Neumann}} \quad (2.17)$$

die Randbedingung

$$f_{-1} = f_0 - hc_{\text{Neumann}}. \quad (2.18)$$

Analog hierzu folgt bei $i = N - 1$ aus dem Vorwärtsdifferenzenquotienten erster Ordnung

$$\left. \frac{\Delta f}{\Delta x} \right|_{x_i} = \frac{f_{i+1} - f_i}{h} = c_{\text{Neumann}} \quad (2.19)$$

der Zusammenhang

$$f_N = f_{N-1} + hc_{\text{Neumann}}. \quad (2.20)$$

Insbesondere für den Fall $c_{\text{Neumann}} = 0$ vereinfacht sich die Randbedingung weiter zu

$$f_{-1} = f_0 \quad (2.21)$$

$$f_N = f_{N-1}. \quad (2.22)$$

2.5.1 Numerische Lösung der Poisson Gleichung

Die Poisson-Gleichung in drei Dimensionen im Vakuum

$$\nabla^2 \Phi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0} \quad (2.23)$$

beschreibt den Zusammenhang zwischen elektrostatischem Potential Φ und der Ladungsdichte ρ . ϵ_0 bezeichnet die elektrische Feldkonstante. Der Laplace Operator ∇^2 in drei Dimensionen an der Stelle (x_j, y_k, z_l) kann durch die Differenzenquotienten zweiter Ordnung gemäß Gl. 2.12 zu

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Phi(\vec{r}) \Big|_{j,k,l} \approx & \frac{\Phi_{j+1,k,l} - 2\Phi_{j,k,l} + \Phi_{j-1,k,l}}{h^2} + \frac{\Phi_{j,k+1,l} - 2\Phi_{j,k,l} + \Phi_{j,k-1,l}}{h^2} \\ & + \frac{\Phi_{j,k,l+1} - 2\Phi_{j,k,l} + \Phi_{j,k,l-1}}{h^2} \end{aligned} \quad (2.24)$$

umgeformt werden. Das für alle (j, k, l) auf dem äquidistanten dreidimensionalen Gitter mit Schrittweite h und Punktzahl $N_j \times N_k \times N_l$ zu lösende Gleichungssystem hat demnach die Einträge

$$\frac{\Phi_{j+1,k,l} + \Phi_{j,k+1,l} + \Phi_{j,k,l+1} - 6\Phi_{j,k,l} + \Phi_{j,k,l-1} + \Phi_{j,k-1,l} + \Phi_{j-1,k,l}}{h^2} = -\frac{\rho_{j,k,l}}{\epsilon_0}. \quad (2.25)$$

Dieses System aus $N_j \times N_k \times N_l$ Gleichungen bildet ein lineares Gleichungssystem, das mit effizienten numerischen Algorithmen gelöst werden kann. Allerdings müssen zuvor die Randbedingungen an allen 6 Randflächen in das Gleichungssystem eingebaut werden. Dies erfolgt analog zum, am Anfang des Abschnittes vorgestellten, Vorgehen in einer Dimension und soll daher hier nicht weiter ausgeführt werden. Es soll jedoch kurz auf die physikalische Bedeutung der Dirichlet-Randbedingungen in der Poisson-Gleichung eingegangen werden. Diese definieren konstante Randflächen, d.h. Äquipotentialflächen. Dirichlet-Randbedingungen dienen aus diesem Grund der Einbeziehung von Leiteroberflächen. In einem Leiter werden elektrische Felder an der Oberfläche abgeschirmt und es stellt sich folglich ein konstantes elektrostatisches Potential ein. Seine Oberfläche wird aus diesem Grund senkrecht von den elektrischen Feldlinien geschnitten und bildet eine Äquipotentialfläche.

2.5.2 Numerische Lösung der Schrödingergleichung für Bloch-Funktionen

Gemäß Bloch-Theorem lassen sich die Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}} = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \right) \psi_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}} \quad (2.26)$$

für ein im Gittervektor periodisches Potential über

$$\psi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.27)$$

Basis-Wellenfunktionen ausdrücken. $V(\vec{r})$ ist ein im Gittervektor periodisches Potential, m_e die Elektronenmasse, \hat{p} der quantenmechanische Impulsoperator, \vec{k} der Wellenvektor, $\epsilon_{\vec{k}}$ der zugehörige Energieeigenwert und $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ die im Gittervektor periodische Bloch-Funktion. Mit dem quantenmechanischen Impulsoperator

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla \quad (2.28)$$

angewendet auf $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ folgt

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} \left[\frac{(\hat{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.29)$$

bzw. die Schrödingergleichung für Bloch-Funktionen

$$\left[\frac{(\hat{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.30)$$

nach Rauskürzen von $e^{i\vec{k}\vec{r}}$. Diese Darstellung lässt sich auf

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} (-\nabla^2 - 2i\vec{k}\nabla + k^2) + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.31)$$

und einheitenlos auf

$$\left[(-\nabla^2 - 2i\vec{k}\nabla + k^2) + \tilde{V}(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \tilde{\epsilon}_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.32)$$

umformen. Diese Schrödingergleichung für Bloch-Funktionen enthält auf Grund von ∇ und ∇^2 erste sowie zweite partielle Ableitungen in drei Dimensionen. Über finite

Differenzen ergeben sich für die Indizes (m, n, l) die $N_m \times N_n \times N_l$ Gleichungen

$$\left(-\frac{1}{h^2} - \frac{2ik_x}{2h}\right) u_{m+1,n,l} + \left(-\frac{1}{h^2} - \frac{2ik_y}{2h}\right) u_{m,n+1,l} + \left(-\frac{1}{h^2} - \frac{2ik_z}{2h}\right) u_{m,n,l+1} \quad (2.33)$$

$$+ \left(-\frac{1}{h^2} + \frac{2ik_x}{2h}\right) u_{m-1,n,l} + \left(-\frac{1}{h^2} + \frac{2ik_y}{2h}\right) u_{m,n-1,l} + \left(-\frac{1}{h^2} + \frac{2ik_z}{2h}\right) u_{m,n,l-1} \quad (2.34)$$

$$+ \left(\frac{6}{h^2} + k^2 + \tilde{V}_{m,n,l}\right) u_{m,n,l} = \tilde{\epsilon}_{\vec{k}} u_{m,n,l} \quad (2.35)$$

und bilden ein lineares Gleichungssystem. Auf Grund der Definition der Bloch-Funktionen und des Bloch-Theorems stellen periodische Randbedingungen eine natürliche Wahl dar, sofern die numerische Berechnungszelle der Einheitszelle des periodischen Potentials angeglichen wird. Ein effizienter numerischer Algorithmus zur Bestimmung der Eigenfunktionen und Eigenvektoren kann zur Lösung dieses linearen Gleichungssystems für verschiedene \vec{k} genutzt werden, um die gewünschte Bandstruktur $\epsilon_{\vec{k}}$ gegen \vec{k} zu berechnen.

Kapitel 3

Experimentelles

Das nachfolgende Kapitel widmet sich der Beschreibung der Probenpräparation und der experimentellen Aufbauten, mit denen die Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Der Hauptteil der Messungen wurde an der sogenannten Zapes II (Zeit-Aufgelöste-PhotoEmissions-Spektroskopie II) aufgenommen. Das Kapitel beginnt daher mit einer Vorstellung der UHV-Kammer der Zapes II und der dort vorhandenen Messmethoden. Hierauf folgt eine detaillierte Einführung der für die 2PPE zur Verfügung stehenden Lasersysteme. Anschließend wird die BOREAS-Strahllinie des ALBA-Synchrotrons kurz eingeführt. Das Kapitel schließt mit einer Beschreibung der Probenreinigung und Präparation der organischen Schichten.

3.1 Ultrahochvakuumkammer

Die Ultrahochvakuumkammer der Zapes II wurde von Dr. Kai Schubert im Rahmen seiner Doktorarbeit konstruiert und aufgebaut [78]. Sie gliedert sich in drei Ebenen. Ihre technischen Details und funktionalen Einsatzmöglichkeiten werden im Folgenden zusammengefasst.

Pumpensumpf

Die unterste Ebene bildet der Pumpensumpf. In diesem befindet sich eine Turbomolekularpumpe (HiPace 700 Turbo-Drag-Pumpe, Pfeiffer), welche über eine Membranvorpumpe (MVP 055-3, Pfeiffer) ihr Vorvakuum erhält. Zusätzlich steht eine Titan-sublimationspumpe (Eigenbau) bereit, welche wahlweise eingesetzt werden kann. Die Druckmessung erfolgt über ein Ionisationsvakuummeter, welches über eine Granville-Phillips-307-Elektronik angesteuert wird. Insgesamt ermöglichen die Pumpen einen Basisdruck der UHV-Kammer $p \leq 5 \cdot 10^{-11}$ mbar.

Messebene

Bei der mittleren Ebene handelt es sich um die sogenannte Messebene. Die rechte Seite von Abb. 3.1 beinhaltet einen schematischen Schnitt durch die Messebene. Die Probe befindet sich auf einem drehbaren sowie in x-, y- und z-Richtung verschiebbarem

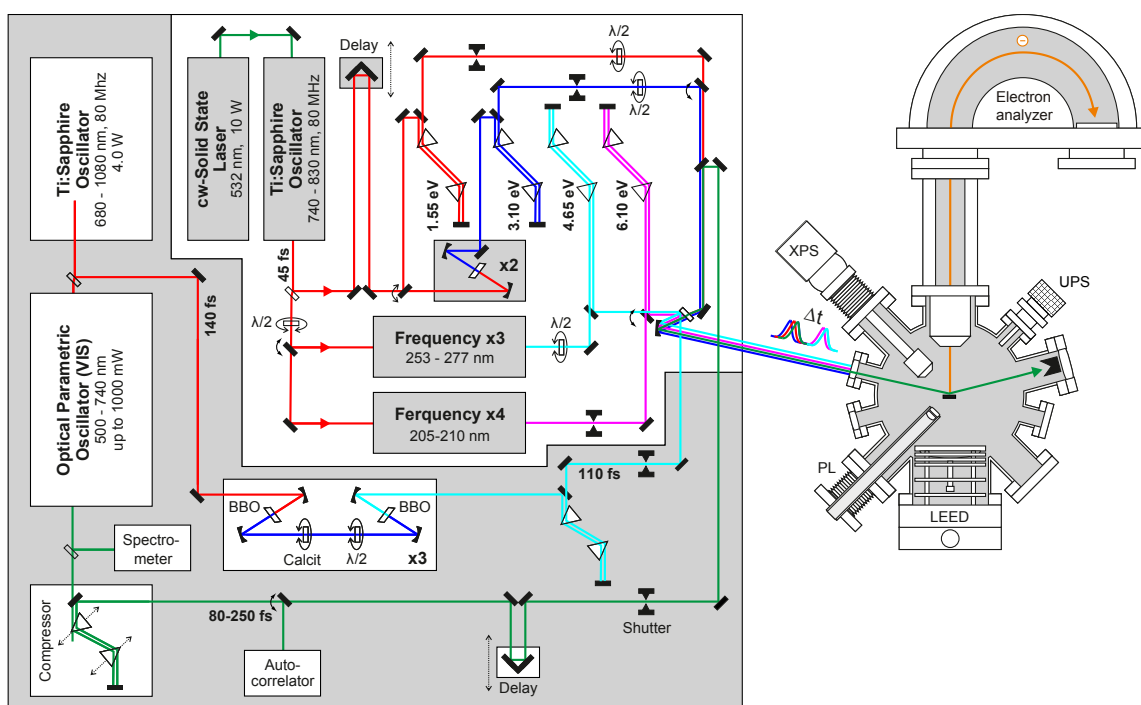


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Lasersysteme (links) sowie der Messebene der UHV-Kammer (rechts) nach [30]. Die zwei unabhängigen Lasersysteme eröffnen komplementäre Messmöglichkeiten. Das Tsunami-Lasersystem ist weiß hinterlegt und verfügt bei limitierter Durchstimmbarkeit der Wellenlängen über zeitlich kürzere Impulse. Das OPO-Lasersystem (grau hinterlegt) erlaubt die unabhängige Wahl von UV- und sichtbarer Laserenergie im Bereich von ca. 4.3–4.9 eV bzw. 1.7–2.48 eV. In der UHV-Kammer stehen neben 2PPE weitere Messmethoden wie LEED, XPS und UPS zur Charakterisierung der Probe zur Verfügung.

Manipulator (4-Achsen-Manipulator, Omniax MX-Series, VG). Durch Drehung der Probe können die unter verschiedenen Winkeln zugänglichen Messinstrumente genutzt werden.

Die Beugung niederenergetischer Elektronen über eine LEED-Optik (*Low-Energy Electron Diffraction*) mit doppelter Mikrokanalplatte (MCP-LEED, OCI, BDL800IR MCP2) ermöglicht die strukturelle Kontrolle des Schichtwachstums der organischen Filme bei möglichst kleinen Emissionsströmen im Bereich weniger Pikoampere, wodurch Strahlenschäden an den empfindlichen organischen Molekülen reduziert und unterbunden werden können. Das MCP-LEED hat sich in den Messungen dieser Arbeit als äußerst hilfreich erwiesen. Insbesondere bei organischen Lagen, die eine Monolage auf Silber übersteigen, führen bei einem herkömmlichen unverstärkten LEED bereits kurze Messungen zu irreparablen Schädigungen der Moleküle und molekularen Schichten. Die Zerstörung während der Messung kann in diesen Fällen zusätzlich die Aufnahme brauchbarer, gut aufgelöster LEED-Bilder verhindern. Für das MCP-LEED war selbst nach längeren LEED-Messungen keine Veränderung oder Schädigung der

Schichten in 2PPE, XPS und UPS erkennbar.

Eine weitere standardmäßig eingesetzte Methode zur strukturellen sowie chemischen Analyse der präparierten Proben ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Eine Röntgenröhre mit wahlweise Magnesium- oder Aluminiumanode von SPECS (XR50, Specs) ist in der Messebene vorhanden. Für die XPS-Spektren dieser Arbeit wurde hierbei stets die Aluminiumanode verwendet. Eine Heliumgasentladungslampe als UV-Quelle (VG Microtech UVL-HI UPS/1) ermöglicht die Durchführung der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) zur Vermessung der besetzten Bandstruktur. Die Strahlen des Laseraufbaus können über ein Eintrittsfenster auf die Probe gelenkt werden und erlauben Zweiphotonen-Photoemissionsmessungen (2PPE). Die Detektion der Photoelektronen für 2PPE, XPS oder UPS erfolgt über einen Halbkugelanalysator (HSA 150, VSW). Auf Grund der geringen Energie der in der 2PPE detektierten Photoelektronen verfügen die Hauptkammer sowie der Elektronenanalysator über eine Abschirmung mittels μ -Metall. Diese vermindert das Eindringen möglicher externer Magnetfelder, welche die Flugbahnen niederenergetischer Elektronen stören könnten.

Der Analysator verfügt über zwei Eintrittsblenden unterschiedlicher Größe ($1 \times 12 \text{ mm}^2$, $6 \times 12 \text{ mm}^2$), die über eine Drehdurchführung ausgewählt werden können. Die größere Blende ermöglicht eine Maximierung der Zählrate auf Kosten der Auflösung, welche sich von $\Delta E_{\text{Det}} = 25 \text{ meV}$ bei kleiner Blende zu $\Delta E_{\text{Det}} = 65 \text{ meV}$ bei großer Blende verschlechtert. Eine ausführlichere Charakterisierung der Eigenschaften des Analysators kann Referenz [64] entnommen werden. Die Breite der gemessenen Photoemissionssignale in der nachfolgenden Arbeit wird nicht wesentlich durch die Auflösung $\Delta E_{\text{Det}} = 65 \text{ meV}$ des Analysators beeinflusst. Gleichzeitig erfordern insbesondere zeitaufgelöste Abfrage-Anrege-Experimente wie 2PPE ein möglichst gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Aus diesem Grund wurde für die Messungen der vorliegenden Arbeit stets die breitere Eintrittsblende gewählt.

Präparationsebene

Durch einen Verschiebung des Manipulators um ca. 30 cm längs der z-Achse kann die Probe in eine dritte Ebene oberhalb der Hauptkammer gefahren werden. Diese Ebene besteht aus einer kleinen externen Präparationskammer, welche über ein Plattenventil von der Hauptkammer abgetrennt werden kann. In dieser Präparationskammer befinden sich noch eine Sputterkanone (IQE 11/35, Ion Source, Specs), welche mit Argon über ein Dosiersystem mit Feindosierventilen beliefert wird, ein Fenster zur Sichtkontrolle, wahlweise ein Transfersystem zum Probenwechsel und zwei Verdampferquellen.

Die Verdampferquellen können jeweils separat über einen Linearverschiebung zum Bedampfen in die Kammer gefahren werden. Zum Reinigen oder Wechseln der Moleküle verbleiben die Verdampfer außerhalb der Kammer und können jeweils über separate Plattenventile von dieser abgetrennt werden. Jeder Verdampfer verfügt über eine ei-

gene Turbomolekularpumpe. Beide Turbomolekularpumpen werden über ein gemeinsames Vorvakuum von einer Drehschieberpumpe versorgt. Dieser modulare Aufbau erlaubt es, Moleküle wechseln und ausgasen zu können, ohne die Haupt- oder Präparationskammer zu belüften oder zu kontaminieren.

Die zu verdampfenden Moleküle befinden sich in Quarztiegeln, welche wiederum in die Knudsen-Zellen eingebracht werden. Shutter, die über Drehdurchführungen von außen geöffnet werden können, erlauben eine präzise Kontrolle der Verdampfungszeiten. Die Temperaturen der Knudsen-Zellen werden über Typ-K Thermoelemente bestimmt und können über elektronische Regelungen konstant gehalten werden. Insgesamt handelt es sich bei den zwei Verdampferquellen, um einen einfachen und einen Doppel-Verdampfer, d.h. es existieren drei Knudsen-Zellen. Folglich können parallel drei unterschiedliche Molekülsorten in den Experimenten verwendet werden.

3.2 Lasersysteme

Zur Aufnahme der 2PPE stehen an der Zapes II zwei komplementäre Laseraufbauten zur Verfügung. Das Tsunami-Lasersystem verfügt über die zeitlich kürzeren Laserimpulse, aber kann nur einen beschränkten Wellenlängenbereich abdecken. Um Exzitonen in unterschiedlichen organischen Molekülen selektiv anregen zu können, wird jedoch ein im sichtbaren Wellenlängenbereich durchstimmbares Lasersystem benötigt. Das OPO-Lasersystem erfüllt diese Anforderungen, erreicht jedoch, abhängig von der gewählten Wellenlänge, nur ungefähr doppelt so lange minimale Laserimpulsdauern im Vergleich zum Tsunami-Lasersystem. Beide Lasersysteme besitzen daher spezifische Möglichkeiten, die in einer Studie kombiniert werden können. Im Nachfolgenden werden zuerst das Tsunami-Lasersystem und anschließend das OPO-Lasersystem vorgestellt.

3.2.1 Tsunami-Lasersystem

Die linke Seite von Abb. 3.1 zeigt schematisch im weiß unterlegten Bereich den Aufbau des Tsunami-Lasersystems mit seinen wichtigsten optischen Komponenten und technischen Spezifikationen. Als Laserquelle fungiert in diesem Aufbau ein Ti:Saphir-Oszillator (Tsunami, Spectra Physics) mit einer Repetitionsrate von 80 MHz. Dieser wird von einem frequenzverdoppeltem Neodym-dotierten Yttrium-Orthovanadat (Nd:YVO_4) Dauerstrich-Festkörperlaser (Verdi V10, Coherent) bei einer Wellenlänge von ca. 532 nm gepumpt. Um die Laserdioden zu schonen und da ausreichend Leistung zur Verfügung steht, wird die Ausgangsleistung des Verdi V10 im Allgemeinen von 10 W auf 7.5 W reduziert. Der Ti:Saphir-Oszillator kann unter diesen Bedingungen bei Ausgangswellenlängen im Bereich 740–840 nm betrieben werden. Er liefert Ausgangsleistungen zwischen 1.0 und 1.3 W.

Der Ausgangsstrahl des Oszillators wird durch einen Strahlteiler aufgespalten. Der erste Teilstrahl wird über eine Verzögerungsstrecke, die mit einem Schrittmotor ausgestattet ist, geleitet. Dieser Schrittmotor ermöglicht die variable Verzögerung der Laserimpulse in den beiden Teilstrecken gegeneinander über die Einstellung einer Längendifferenz mit μm -Genauigkeit, d.h. er generiert die Zeitachse des Experiments. Anschließend gestattet ein Klappspiegel die Wahl der Wellenlänge des ersten Teilstrahles. Hierbei besteht die Möglichkeit die Wellenlänge des Oszillators beizubehalten oder die Frequenz in einem Typ-I β -Bariumborat-(BBO)-Kristall (Dicke: 0.5 mm) zu verdoppeln. Entsprechend ihrer Wellenlängen werden der unverdoppelte Strahlengang als roter Strahl und der frequenzverdoppelte Strahlengang als blauer Strahl bezeichnet und in Abb. 3.1 eingefärbt.

Sowohl der rote als auch der blaue Strahl durchlaufen Prismenkompressoren, die den von den optischen Komponenten des Aufbaus verursachten Chirp kompensieren können und nahezu Bandbreiten-limitierte zeitliche Laserimpulse am Probenort innerhalb der UHV-Kammer ermöglichen. $\lambda/2$ -Platten in den Strahlengängen dienen der Wahl der linearen Polarisation.

Die zweite Teilstrecke nach dem Ausgang des Oszillators erzeugt den sogenannten UV-Strahl. Hierfür stehen zwei kommerzielle Aufbauten zur Verdreifachung oder Vervierfachung (Model 5-050 UltraFast Harmonic Generation System, Inrad) des Laseraufbaus zur Verfügung. Diese liefern abhängig von der gewählten Wellenlänge des Oszillators UV-Wellenlängen im Bereich von 253–277 nm (Verdreifachung) oder 205–210 nm (Vervierfachung). Die Veränderung der linearen Polarisation des eingehenden Laserstrahls über eine vor der Frequenzvervielfachung im Strahlengang eingebrachte $\lambda/2$ -Platte kann zur Beschränkung der Ausgangsleistung des Verdrei- oder Vervierfachers verwendet werden, da im Experiment im Allgemeinen die UV-Leistung an das organische System sowie die maximale Signalstärke im Detektor angepasst werden muss. Wie zuvor bei rotem und blauem Strahl stehen für den UV-Strahl noch Prismenkompressoren zur Optimierung der zeitlichen Impulsdauern zur Verfügung.

Kurz vor der Kammer wird der gewählte UV-Strahl mit dem roten oder blauen Strahl mittels eines dichroitischen Strahlteilers kollinear überlagert. Anschließend werden beide über einen Aluminium-Fokussierspiegel durch ein Einkoppelfenster in die UHV-Kammer auf die Probe fokussiert.

3.2.2 OPO-Lasersystem

Ein Titan:Saphir Oszillator (Chameleon Ultra II, Coherent) dient als Laserquelle des OPO-Lasersystems und liefert bei einer Repetitionsrate von 80 MHz Laserimpulse mit einer zeitlichen Impulsdauer von ca. 140 fs bei einer wählbaren Wellenlänge zwischen 680–1080 nm. Gepumpt wird der Oszillator durch einen Nd:YVO₄-Festkörperlaser mit einer Leistung von 18 W (Verdi-V18, Coherent). Die Ausgangsleistung des Oszillators beträgt abhängig von der gewählten Wellenlänge ca. 4 W. Ein 80/20-Strahlteiler hinter

dem Chameleon trennt ca. 20 Prozent des Laserlichtes ab. Dieses wird frequenzverdreifacht und bildet anschließend den UV-Strahlengang des OPO-Lasersystems. Die Frequenzverdreifachung erfolgt über zwei BBO-Kristalle.

Hierzu wird das Laserlicht zuerst in einen BBO fokussiert und die zweite Harmonische erzeugt. Zweite Harmonische und Fundamentale, in Form des restlichen nicht konvertierten Laserlichts, verlaufen nach diesem Prozess räumlich nahezu kollinear, jedoch zeitlich gegeneinander versetzt auf Grund der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten in den BBO-Kristallen für die unterschiedlichen Zentralwellenlängen. Eine Calcit-Platte nach dem ersten BBO-Kristall kompensiert diesen zeitlichen Versatz und erlaubt die effiziente Erzeugung der dritten Harmonischen durch Mischen der Fundamentalen und Frequenzverdoppelten im zweiten BBO-Kristall. Anschließend wird das verbliebene Laserlicht der Fundamentalen durch dichroitische Spiegel herausgefiltert und nur das UV-Licht der dritten Harmonischen weiterverwendet. Ein Prismenkompressor im UV-Strahlengang nach der Frequenzverdreifachung kompensiert den Chirp des UV-Impulses und ermöglicht UV-Laserimpulsdauern im Bereich $\tau_{UV} \geq 110$ fs.

Der zweite Strahlengang nach dem Chameleon, der 80 Prozent der Ausgangsleistung erhält, wird in den optisch parametrischen Oszillator (OPO) der Firma A.P.E. geleitet. Im OPO wird über parametrische Generation in einem periodisch gepolten Kristall Laserlicht mit Wellenlängen zwischen 1000–1600 nm erzeugt. Dieses wird in einem Lithiumtriborat-Kristall (LBO) frequenzverdoppelt und liefert Ausgangswellenlängen des OPO zwischen 500–730 nm, d.h. Photonenenergien von ca. 1.7–2.48 eV. Die Grenzen dieses Energiebereichs können abhängig von der gewählten Pumpwellenlänge variieren. Insgesamt besteht die Besonderheit des OPOs jedoch darin, dass er ein vergleichsweise breites Spektrum an eingehenden Pumpwellenlängen des Chameleons (im Bereich von ca. 750–860 nm) akzeptiert. Dies ermöglicht die unabhängige Durchstimmbarkeit der UV-Energie im UV-Strahlengang bei freier Wahl der sichtbaren Wellenlänge durch den OPO.

Die Laserimpulse im sichtbaren Wellenlängenbereich, die den OPO verlassen, werden über ein separates Spektrometer kontrolliert und durch einen Kompressor von möglichem Chirp befreit. Abhängig von der Pumpwellenlänge und der gewählten Ausgangswellenlänge des OPOs können minimale zeitliche Impulsdauern zwischen 120–240 fs erreicht werden. Nach dem Kompressor passiert das sichtbare Laserlicht eine Verzögerungsstrecke mit Schrittmotor zur Erzeugung der Zeitauflösung. Unmittelbar vor der UHV-Kammer werden UV-Strahlengang und sichtbarer Ausgangsstrahl des OPOs überlagert und über einen Aluminium-Fokussierspiegel auf die Probe fokussiert.

3.3 BOREAS-Strahllinie

Der Großteil der im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Messungen wurde am Zapres II Experiment durchgeführt. Eine Ausnahme bilden die *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS) sowie die *X-ray Magnetic Circular Dichroism* (XMCD) Messungen. Diese wurden an der *High-Field Vector Magnet* (HECTOR) Endstation der BOREAS-Strahllinie des ALBA-Synchrotrons in Barcelona aufgenommen. Die Endstation verfügt über ein LEED zur strukturellen Charakterisierung der Probe. Der Basisdruck liegt im Bereich $\leq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Probe kann über einen Helium-Kryostaten auf Temperaturen von bis zu 3 K abgekühlt werden. Ein supraleitender Magnet liefert magnetische Feldstärken am Ort der Probe von bis zu 6 T zur Durchführung der XMCD-Messungen.

Die Experimente erfolgten in Kooperation mit der Gruppe von Aitor Mugarza vom Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2). Eine separate Präparationskammer mit Rastertunnelmikroskop (STM) wurde von dieser Gruppe über eine Transfereinheit an das UHV der Endstation der BOREAS-Strahllinie angebracht und ermöglichte die Präparation der TiOPc-Schichten sowie eine Kontrolle der Schichtdicke und -qualität mittels STM.

3.4 Probenpräparation

3.4.1 Ag(111)

Die Präparation organischer Filme beginnt mit der Reinigung des Silber (111) Substrats. Hierzu wird die Probe zuerst auf eine Temperatur von 500 °C erhitzt und für 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Ein Großteil der intakten Adsorbate desorbiert oder zersetzt sich bei dieser Temperatur. Anschließend erfolgt eine Abkühlung auf 100 °C. Ein Beschuss mit Argon-Ionen (*sputtern*) für insgesamt ca. 20 Minuten dient der mechanischen Reinigung der Probe von Adsorbatresten. Die Argonmenge wird hierbei auf einen Ionenstrom von ca. 4 μ A reguliert. Ein zwischen Probennormale und Argon-Ionen-Kanone eingestellter Winkel von $\pm 30^\circ$ vermeidet Krater- und Stufenbildung. Zur Hälfte der Beschussdauer nach 10 Minuten wird die Probe entsprechend um 60° auf $\mp 30^\circ$ rotiert. Die Probentemperatur verbleibt bei 100 °C während des Argon-Ionen-Beschusses. Nach dem Beschuss wird die Probentemperatur für weitere 10 Minuten auf 500 °C zum Ausheilen erhöht (*annealing*). Abhängig von der Probenverschmutzung wurde dieser Zyklus mehrmals hintereinander durchgeführt. Im Normalfall für moderate Probenverschmutzung bzw. Bedeckung mit organischen Lagen hat sich ein doppelter Zyklus bewährt. Die Qualität der sauberen Ag(111) Oberfläche wurde nach der Reinigung sowohl durch die Messung des XPS Ag3d- oder C1s-Spektrums, des LEEDs sowie der Austrittsarbeit und Bildpotentialzustände mittels 2PPE verifiziert.

3.4.2 Präparation der organischen Schichten

Nach der Reinigung des Ag(111) Einkristalls erfolgt die stufenweise Präparation der gewünschten organischen Lagensysteme. Es zeigt sich in der experimentellen Praxis, dass die mit organischen Lagen bedeckte Ag(111)-Oberfläche eine gegenüber der sauberen Ag(111)-Oberfläche deutlich überlegene Langzeitstabilität besitzt, d.h. die Lagen konnten mehrere Tage bis zu Wochen ohne Veränderung des 2PPE-, XPS-, LEED- oder UPS-Signals im UHV verwendet werden. Im Nachfolgenden werden kurz die eingesetzten Aufdampfparameter der präparierten Schichten vorgestellt.

TiOPc/Ag(111)

Das in dieser Arbeit eingesetzte TiOPc wurde in der Gruppe von Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg synthetisiert und in mehreren Schritten aufgereinigt. Eine weitere Reinigung erfolgte über Ausgasen des TiOPc-Pulvers im Verdampfer der Zapes II für mehrere Wochen. Die Temperatur des Tiegels wurde hierbei so eingestellt, dass sie um ca. 50 K die Verdampfungstemperatur des TiOPcs unterschreitet. Durch diesen mehrstufigen Prozess konnte ein sauberes TiOPc-Pulver zur Präparation der TiOPc/Ag(111) Strukturen gewonnen werden.

Die Präparation der TiOPc-Lagen unterschiedlicher Dicke erfolgte bei Proben-temperaturen zwischen 20 °C bis 100 °C mit Aufdampfzeiten im Bereich ≤ 0.05 ML/min, um wohlgeordnete TiOPc-Schichten zu wachsen. Die Qualität und Schichtdicke der Lagen wurden mittels XPS, LEED und 2PPE überprüft.

PTCDA/TiOPc/Ag(111)

Die PTCDA/TiOPc-Heterostrukturen auf Ag(111) wurden in zwei Schritten präpariert. Zuerst erfolgte das Wachstum der TiOPc-Lagen mit den bereits eingeführten Parametern. Diese TiOPc/Ag(111)-Systeme wurden mittels 2PPE, LEED, UPS und XPS charakterisiert. Auf diese wohldefinierten und -charakterisierten TiOPc/Ag(111)-Systeme wurde PTCDA mit einer Rate von ca. 0.6 ML/min bei einer Proben-temperatur von ca. 0 °C aufgedampft. Die Proben-temperatur wurde entsprechend geringer als für TiOPc gewählt, da PTCDA auf TiOPc bei höheren Temperaturen verstärkt zur Inselbildung neigen kann (siehe Grundlagen 2.2.2). Die gewählten 0 °C, d.h. ca. 273 K, haben sich für dickere PTCDA-Lagen auf Ag(111) bewährt, falls ein möglichst gleichmäßiges Lagenwachstum gewünscht ist [30, 79, 80]. Die Abschätzung der PTCDA-Schichtdicke erfolgte über die Verdampfungszeit sowie die Abschwächung des Ag3d-Signals im XPS.

CuPc/Ag(111)

Die Monolage CuPc (Sigma-Aldrich) auf Ag(111) wurde mit einer Rate von ca. 0.04 ML/min bei einer Proben-temperatur von ca. 300 K aufgedampft. Der Kammer-

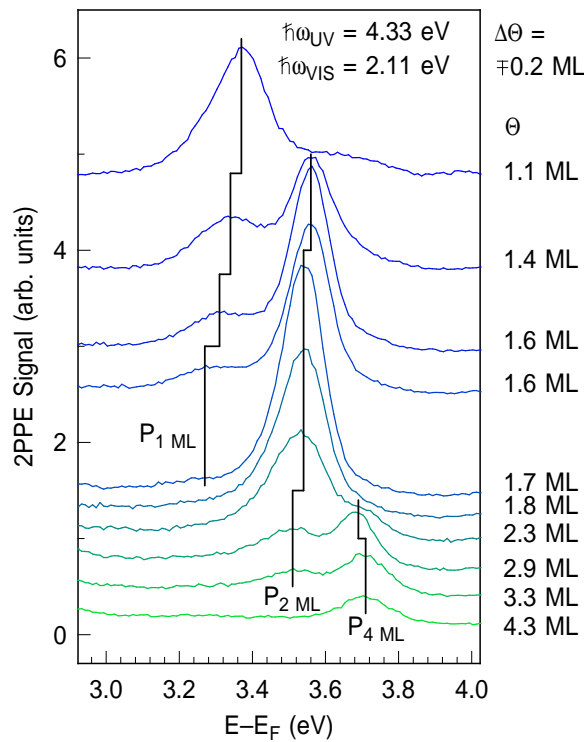


Abb. 3.2: 2PPE Spektren im Bereich des ersten Bildpotentialzustandes an TiOPc/Ag(111) für verschiedene nominelle Schichtdicken Θ . Der abgeschätzte Fehler der über die Verdampfungszeit und die Abschwächung des Ag3d-XPS-Signals bestimmten nominellen Schichtdicken Θ beläuft sich auf $\Delta\Theta = \pm 0.2$ ML. Drei Zustände, P_1 ML, P_2 ML sowie P_4 ML, werden identifiziert und den jeweiligen Schichtdicken 1 ML, 2 ML sowie 4 ML zugeordnet. Das Verhalten der Zustände mit der nominellen Bedeckung Θ deutet auf das Wachstum von geschlossenen Bilagen sowohl beim Übergang von der Mono- zur Bilage als auch beim Übergang von 2 ML zu 4 ML TiOPc auf Ag(111) hin.

druck verblieb während des Aufdampfens unter $p \leq 1.8 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Abschwächung des Ag3d Signals im XPS sowie die LEED-Bilder [39] dienten der Schichtdickenbestimmung.

3.4.3 Schichtcharakterisierung über Bildpotentialzustände an TiOPc/Ag(111)

Bildpotentialzustände wurden in der Literatur bereits zur strukturellen Charakterisierung von Adsorbatschichten, z.B. von Perfluoropentacen (PFP) auf Ag(111) [70, 80], eingesetzt. Für PFP/Ag(111) wurde ein temperaturabhängiger Phasenübergang zwischen einer geordneten und ungeordneten 2d-gasartigen Phase der Moleküle beobachtet. Für Submonolagenbedeckungen von PFP/Ag(111) wurde im 2PPE bei niedrigen Proben Temperaturen ein Signal vom ersten Bildpotentialzustand ($n = 1$) der unbedeckten Regionen der Ag(111) Oberfläche gemessen. Beim Übergang zu höheren

Temperaturen trat der angesprochene Phasenübergang auf. Dieser äußerte sich unter anderem in einer Unterdrückung des $n = 1$, da die 2d-gasartig diffundierenden PFP-Moleküle über die ganze Oberfläche delokalisierten [70, 80].

Falls eine direkte Abhängigkeit des ersten Bildpotentialzustandes von verschiedenen Adsorbatstrukturen existiert, kann dieser folglich zur Schichtcharakterisierung eingesetzt werden. Abb. 3.2 zeigt 2PPE-Messungen an TiOPc/Ag(111) im Bereich des ersten Bildpotentialzustandes für verschiedene nominelle Schichtdicken Θ , abgeschätzt über die Verdampfungszeit und die Abschwächung des Ag3d-XPS-Signals. Drei Peaks ($P_{1\text{ ML}}$, $P_{2\text{ ML}}$ und $P_{4\text{ ML}}$) treten in den Spektren auf. Es handelt sich um von den Adsorbaten modifizierte $n = 1$ Bildpotentialzustände. Die Peaks schieben leicht in der Energie für unterschiedliche Bedeckungen, jedoch lassen sie sich stets eindeutig voneinander unterscheiden. Diese Verschiebungen der Peaks mit der Bedeckung können durch lokale Änderungen der Austrittsarbeit verursacht werden, aber sollen hier nicht weiter diskutiert werden [23]. Die Intensität von $P_{1\text{ ML}}$ sinkt kontinuierlich von $\Theta = 1.1\text{ ML}$ bis $\Theta = 1.7\text{ ML}$ ab. Gleichzeitig tritt für Bedeckungen oberhalb einer Monolage bei $\Theta = 1.4\text{ ML}$ der Zustand $P_{2\text{ ML}}$ im 2PPE Spektrum auf. $P_{2\text{ ML}}$ kann bis zur gezeigten nominellen Bedeckung von $\Theta = 3.3\text{ ML}$ im 2PPE-Spektrum identifiziert werden. Für $\Theta = 4.3\text{ ML}$ zeigen sich keine Hinweise auf $P_{2\text{ ML}}$. Der dritte Peak $P_{4\text{ ML}}$ kann ab einer Bedeckung von $\Theta = 2.3\text{ ML}$ beobachtet werden und dominiert das Spektrum als einzelner Peak für $\Theta = 4.3\text{ ML}$. Auf Grund der Schichtdickenabhängigkeit werden die Signale $P_{1\text{ ML}}$, $P_{2\text{ ML}}$ und $P_{4\text{ ML}}$ den jeweiligen Bildpotentialzuständen der Bedeckungsbereiche auf der Probe mit einer Bedeckung Θ von 1 ML, 2 ML bzw. 4 ML zugeordnet.

Zusammenfassend kann für TiOPc/Ag(111) eine Abschätzung der Schichtdicke über die Messung des 2PPE-Signals im Bereich des ersten Bildpotentialzustandes getroffen werden. Zusätzlich weist das Verschwinden des $P_{1\text{ ML}}$ bei ca. 1.7–1.8 ML auf das Herausbilden einer geschlossenen Bilage hin. Das 4 ML Signal $P_{4\text{ ML}}$ steigt über einen Bereich von 2 ML, ausgehend von $\Theta = 2.3\text{ ML}$ bis $\Theta = 4.3\text{ ML}$, an. Dies deutet für den Übergang von 2 ML TiOPc/Ag(111) zu 4 ML TiOPc/Ag(111) auf das Wachstum in Bilagenform hin, wie es bereits in der Literatur beschrieben wurde [21, 38]. Darüber hinaus fehlt das Bilagen-Signal $P_{2\text{ ML}}$ bei einer nominellen Bedeckung von $\Theta = 4.3\text{ ML}$. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die zweite Bilage beim Wachstum von 4 ML TiOPc/Ag(111) mit den in dieser Arbeit verwendeten Wachstumsparametern eine geschlossene Bilage auf der ersten Bilage bildet, d.h. keine großflächige Entnetzung oder Inselbildung im 2PPE beobachtet werden. Entnetzung und Inselbildung hätte bei einer nominellen Bedeckung von $\Theta = 4.3\text{ ML}$ zwangsweise unbedeckte Bereiche mit 2 ML TiOPc/Ag(111) auf der Probe und damit ein Signal $P_{2\text{ ML}}$ im 2PPE zur Folge.

Kapitel 4

Elektronische Struktur von TiOPc/Ag(111)

In diesem Kapitel werden grundlegende Eigenschaften der elektronischen Struktur von TiOPc/Ag(111) charakterisiert. Hierzu gehört die kernnahe elektronische Struktur in Form der Atomniveaus gemessen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Aufbauend auf diesen Ergebnissen folgen Röntgen-Absorptions-Spektroskopie-Messungen (XAS), denen Übergänge zwischen unbesetzten und besetzten kernnahen Niveaus zu Grunde liegen. Diese erweitern somit die Betrachtung auf die unbesetzte elektronische Struktur an TiOPc/Ag(111). Anschließend erfolgt eine Beschreibung der besetzten elektronischen Struktur in der Nähe der Fermi-Energie mittels Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS). Hierbei wird die Untersuchung auf PTCDA/TiOPc/Ag(111) Heterosysteme ausgedehnt, um insbesondere die HOMO-Bandanordnung zwischen PTCDA und TiOPc zu bestimmen, da diese in den späteren Transfermessungen von Bedeutung sein wird. Der letzte Abschnitt des Kapitels widmet sich der Aufführung der bestimmten Austrittsarbeiten in den Systemen TiOPc/Ag(111), PTCDA/TiOPc/Ag(111) und CuPc/Ag(111).

Explizit in diesem Kapitel ausgelassen werden die unbesetzten Zustände und ihre Dynamiken, die mittels 2PPE untersucht wurden und in den späteren Kapiteln beschrieben werden. Insgesamt legt das folgende Kapitel jedoch den Grundstock für eine Reihe wichtiger elektronischer Eigenschaften, die für die Interpretation der Ergebnisse in den späteren Kapiteln wieder aufgegriffen werden.

4.1 Besetzte kernnahe elektronische Struktur von TiOPc/Ag(111)

Die Rumpfniveaustände von TiOPc/Ag(111), genauer die Bedeckungsabhängigkeit der N 1s, C 1s und Ti 2p Beiträge, wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Sie erlaubt insbesondere Rückschlüsse auf die Stärke der Substrat-Molekül-Wechselwirkung. Vergleichende XPS-Messungen am physisorbierten, schwach wechselwirkenden TiOPc/HOPG-System verdeutlichen dies.

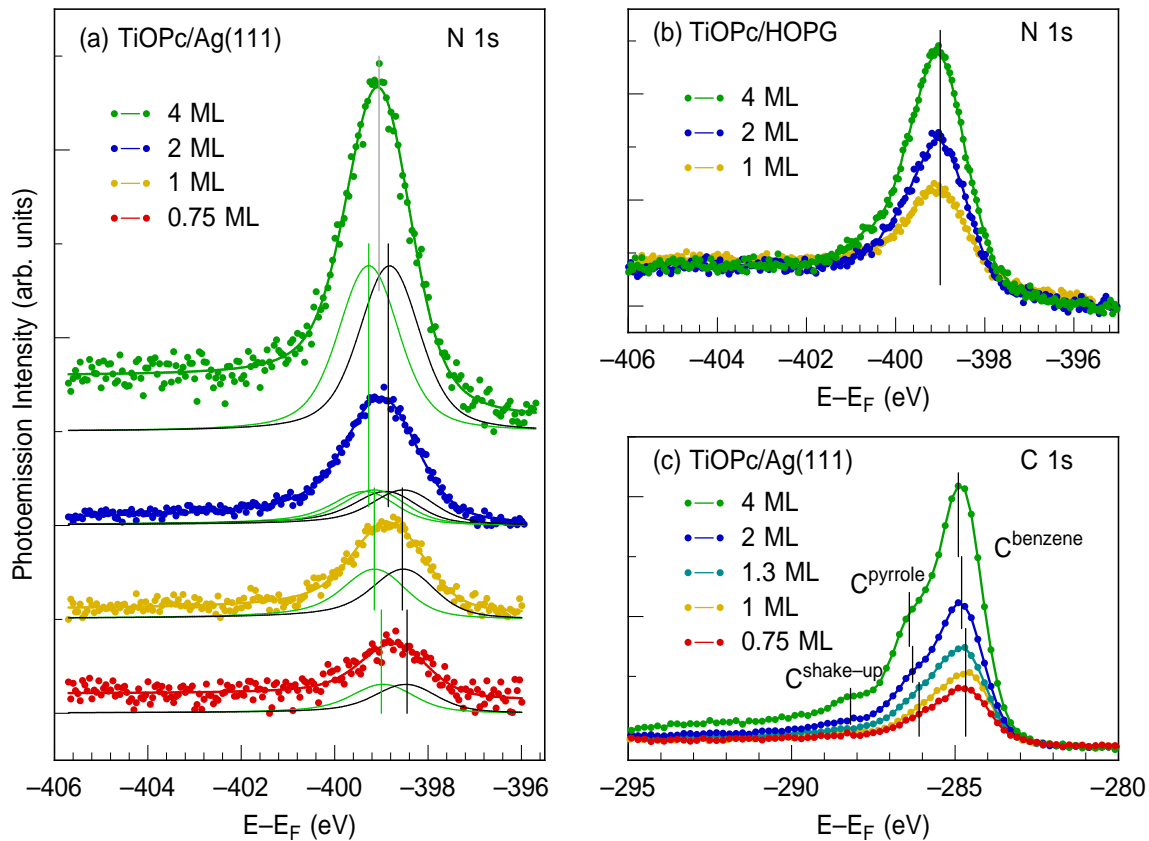


Abb. 4.1: XPS an TiOPc/Ag(111) und TiOPc/HOPG für variierende TiOPc Schichtdicken. (a) N 1s Signal für TiOPc/Ag(111). (b) N 1s Signal für TiOPc/HOPG. (c) C 1s Signal für TiOPc/Ag(111).

N 1s

Abb. 4.1 (a) und (b) vergleichen die XPS-Emission in der N 1s Region für variierende TiOPc-Schichtdicken auf Ag(111) und HOPG. Auf Ag(111) beobachtet man für 4 ML TiOPc in Abb. 4.1 (a) einen Peak bei einer Bindungsenergie von ca. -399 eV. Dieser Peak bleibt für 2 ML im Rahmen der Messgenauigkeit an der gleichen energetischen Position. Beim Übergang zur Monolage verringert sich die Bindungsenergie um ca. 0.2 eV auf ca. -398.8 eV. Ein weiterer Versatz um ca. 0.1 eV tritt für eine Bedeckung von ca. 0.75 ML auf.

Metall-Phthalocyanine weisen zwei Klassen an Stickstoffatomen auf, die sich auf Grund ihrer chemischen Umgebung unterscheiden. Die vier zentral um das Metall angeordneten Stickstoffatome besitzen, das Metall miteinbezogen, drei Bindungspartner. Sie befinden sich jeweils in einem Ring mit vier weiteren Kohlenstoffatomen. Dieser Aufbau ähnelt den Pyrrolen. Die zweite Klasse besteht aus den restlichen vier Stickstoffatomen, die weiter vom Metallzentrum entfernt sind. Diese binden jeweils an zwei weitere Kohlenstoffatome. Sie weisen daher nur zwei Bindungspartner auf. Diese che-

mische Umgebung entspricht den Stickstoffatomen der Imine. DFT-Rechnungen an FePc leiten einen energetischen Abstand der Beiträge des pyrrolischen und iminischen Stickstoff im N 1s XPS-Signal von ca. 0.3 eV her [81]. Auf Grund der Linienbreite der Signale und der begrenzten experimentellen Auflösung können diese beiden Beiträge im durchgeführten XPS nicht getrennt aufgelöst werden. Dies entspricht der für FePc/Si(100) aufgezeigten Situation [81].

Um für TiOPc dennoch einen Abstand der pyrrolischen und iminischen Stickstoff-Signale aus den Daten ableiten zu können, wird eine Anpassungskurve berechnet. Diese setzt sich aus zwei Doniach-Šunjić Peaks [82] mit gleicher Breite und Symmetrie sowie einem Shirley Untergrund [83, 84] zusammen. Abb. 4.1 (a) zeigt die aus der Anpassung gewonnenen Peaks. Für 2 ML TiOPc wird eine Überlagerung aus gemessenen Beiträgen aus der zweiten und der ersten TiOPc-Lage angenommen. Insgesamt folgt, über alle Bedeckungen gemittelt, ein zum FePc [81] vergleichbarer Abstand der Stickstoffs signale von ca. 0.55 ± 0.2 eV.

Das Maximum des N 1s Signals für TiOPc/HOPG in Abb. 4.1 (b) liegt bei einer Bindungsenergie von ca. -399 eV. Die Bindungsenergie des Maximums bleibt im Gegensatz zu TiOPc/Ag(111) beim Übergang zur Bi- und Monolage unverändert. Eine zu TiOPc/Ag(111) analoge Erniedrigung der Bindungsenergie in der Monolage wurde in der Literatur für eine Vielzahl von Phthalocyaninen und vergleichbaren Molekülen auf Metallen nachgewiesen. Erklärt wird dieser Effekt gemeinhin über Ladungstransfer ins Molekül sowie mögliche Einflüsse von Endzuständen in der Photoemission [85–88]. Das Fehlen dieses Verschieb bei HOPG unterstreicht die für Graphit erwartete geringe Molekül-Substrat-Wechselwirkung.

C 1s

Abb. 4.1 (c) stellt XPS-Messungen an TiOPc/Ag(111) im Bereich des C 1s Signals dar. Es lassen sich an 4 ML TiOPc drei Beiträge identifizieren. Bei -284.9 eV Bindungsenergie liegt mit C^{benzene} das größte Signal. Auf dieses folgen C^{pyrrole} bei -286.4 eV und $C^{\text{shake-up}}$ bei -288.2 eV. Diese Werte fallen vergleichbar zu Messungen an dicken Schichten von ca. 200 nm TiOPc aus [89]. C^{benzene} stammt von den 24 Kohlenstoffatomen der Benzenringe des TiOPc. Die 8 verbliebenen Kohlenstoffatome des TiOPc befinden sich in den Pyrrol-Gruppen als direkte Bindungspartner der Stickstoffatome. Diesen kann C^{pyrrole} zugeordnet werden. Bei $C^{\text{shake-up}}$ handelt es sich um einen Shake-up Satelliten [89].

$C^{\text{shake-up}}$ kann auf Grund der geringen Intensität für kleinere Bedeckungen als 4 ML nicht mehr zweifelsfrei identifiziert werden. C^{benzene} und C^{pyrrole} schieben von 4 ML auf 2 ML um ca. 0.2 eV und weitere 0.1 eV beim Übergang von 2 ML auf 1.3–0.75 ML. Die Verringerung der Bindungsenergie in Abhängigkeit der Schichtdicke fällt vergleichbar zu N 1s aus. Analog zu N 1s kann dieser Effekt bei C 1s über Ladungstransfer ins Molekül und mögliche Relaxations- oder Abschirmungsprozesse,

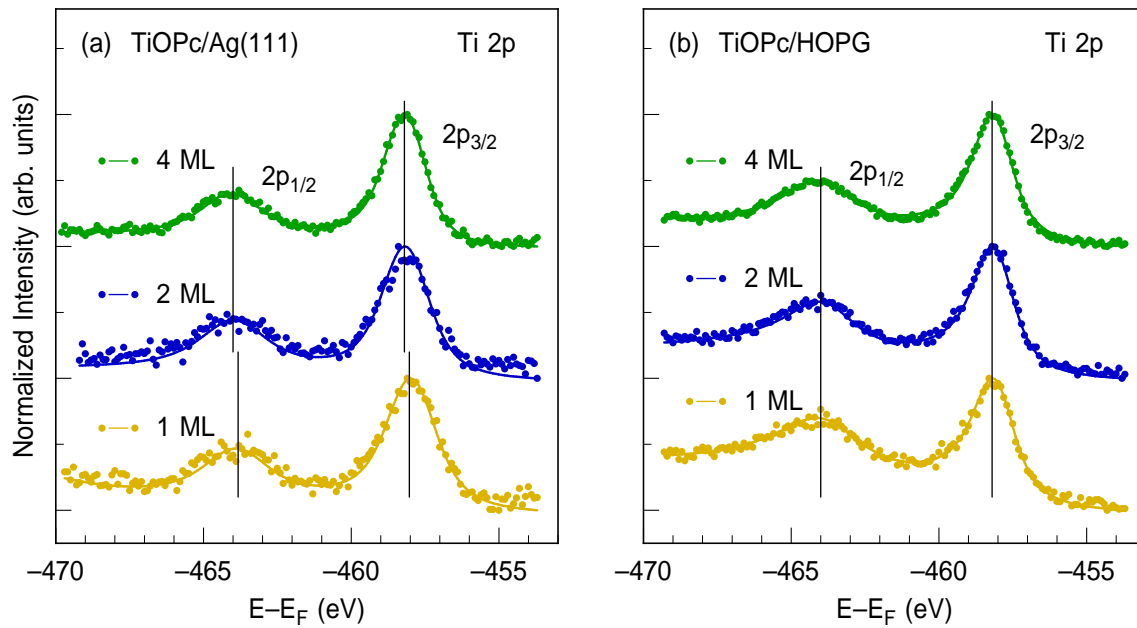


Abb. 4.2: Ti 2p Rumpfniveaustände für verschiedene TiOPc-Schichtdicken auf (a) Ag(111) und (b) HOPG. Nur bei 1 ML TiOPc/Ag(111) tritt eine geringe Abweichung der Bindungsenergien im Vergleich zu dicken Filmen auf.

die sich in der Endzustandsenergie niederschlagen, erklärt werden [85–88].

Ti 2p

XPS-Messungen im Energiebereich des Ti 2p Signals werden für TiOPc/Ag(111) in Abb. 4.2 (a) und für TiOPc/HOPG in Abb. 4.2 (b) gezeigt. Für TiOPc/HOPG erscheinen unabhängig von der TiOPc-Bedeckung bei Bindungsenergien von ca. -464.0 eV die $2p_{1/2}$ und bei -458.1 eV die $2p_{3/2}$ Emission. Bei den gleichen Bindungsenergien werden $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ für 2 ML und 4 ML TiOPc/Ag(111) in Abb. 4.2 (a) beobachtet. Beim Übergang zu 1 ML TiOPc auf Ag(111) verringert sich die Bindungsenergie von beiden Zuständen um 170 ± 30 meV. Für Systeme, in denen das zentrale Metallatom eines Metall-Phthalocyanins stark mit dem jeweiligen Substrat wechselwirkt, wurden z.B. für CoPc/Au(100) oder FePc/Ag(111) Verschiebungen der kernnahen Energieniveaus des Metallatoms größer als 1 eV berichtet [86, 90]. Für das Titanatom des TiOPc kann daher auf eine geringere Wechselwirkung mit der Silberoberfläche geschlossen werden.

Der sogenannte Oberflächen Trans Effekt (*surface trans effect*) [88] könnte eine Verringerung der Wechselwirkung verursachen. Der *surface trans effect* beschreibt die Abschwächung der Wechselwirkung zwischen dem zentralen Metallatom des Moleküls und dem Substrat, falls das zentrale Metallatom eine weitere koordinative Bindung zu einem Liganden in trans-Position zur Oberfläche, d.h. auf der Vakuumseite des Mole-

küls, aufnimmt. Für das Titanatom in TiOPc fungiert der Sauerstoff als dieser Ligand, d.h. die TiO-Bindung kann die Silber-Titan Wechselwirkung abschwächen. Experimente aus der Literatur an Vanadium- (VPc) und Vanadyl-Phthalocyanin (VOPc) auf Ag(111) verdeutlichen dies [87, 91]. Während für VPc ein Verschiebung der kernnahen Energieniveaus in der Monolage um ca. 0.9 eV beobachtet wird [91], fällt dieser Versatz mit ca. 0.2 eV bei VOPc deutlich geringer aus [87]. Unterstützt wird die These einer geringeren Silber-Titan-Wechselwirkung für TiOPc/Ag(111) auf Grund der TiO-Bindung durch DFT-Rechnungen, welche in Abschnitt 7.2.1 vorgestellt werden. Diese beinhalten relaxierte strukturelle Daten der Monolage TiOPc/Ag(111) und verdeutlichen, dass das Titanatom durch die TiO Bindung oberhalb der Molekülebene, d.h. weiter vom Substrat entfernt, als in planaren Phthalocyaninen erwartet, positioniert ist.

4.2 Unbesetzte elektronische Struktur von TiOPc/Ag(111)

Nachdem im zurückliegenden Abschnitt die besetzte kernnahe elektronische Struktur der Monolage TiOPc auf Ag(111) mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht und beschrieben wurde, widmet sich der nachfolgende Abschnitt der unbesetzten elektronischen Struktur in Form von Röntgen-Absorptions-Spektroskopie-Messungen (*X-ray Absorption Spectroscopy* XAS). Bei XAS- bzw. NEXAFS-Messungen (*Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*) wird die Absorption von Photonen im Röntgen-Energiebereich gemessen. Die Absorptionsspektren hängen demzufolge sowohl von den kernnahen Ausgangszuständen als auch den unbesetzten Endzuständen ab.

Abb. 4.3 (a) zeigt XAS-Spektren in der Nähe der Stickstoff K-Absorptionskante, d.h. mit N 1s als besetztem Ausgangszustand. Der Einfallswinkel der Photonen zur Oberflächennormale beträgt $\theta = 70^\circ$. *Horizontal* in rot und *Vertical* in blau entsprechen in der experimentellen Geometrie p- bzw. s-Polarisation. Die für p-Polarisation beobachteten Beiträge im niedrigen Energiebereich der Photonen um ca. 398 – 405 eV stammen aus Übergängen in π^* -Orbitale. Zwischen ca. 405 eV bis 420 eV dominieren hingegen Übergänge in σ^* -Orbitale. Die Formen der Spektren gleichen bekannten Messungen an Phthalocyaninen [87, 91–93]. Abb. 4.3 (b) zeigt die Differenz der Absorptionsspektren für p- und s-Polarisation, d.h. sogenannte XLD-Spektren (*X-ray Linear Dichroism*). Für s-polarisierte Röntgenstrahlung verschwindet der Beitrag von π^* nahezu vollständig, während σ^* im Vergleich zur p-Polarisation mit $\Theta = 70^\circ$ leicht ansteigt. Das Verschwinden des π^* -Beitrages für s-Polarisation bei Phthalocyaninen deutet auf eine parallel zur Oberfläche liegende Adsorptionsgeometrie hin [92]. Dies kann als Bestätigung der flachen Adsorptionsgeometrie des TiOPc auf Ag(111) angesehen werden, die von aktuellen Veröffentlichungen bestimmt wurde [20].

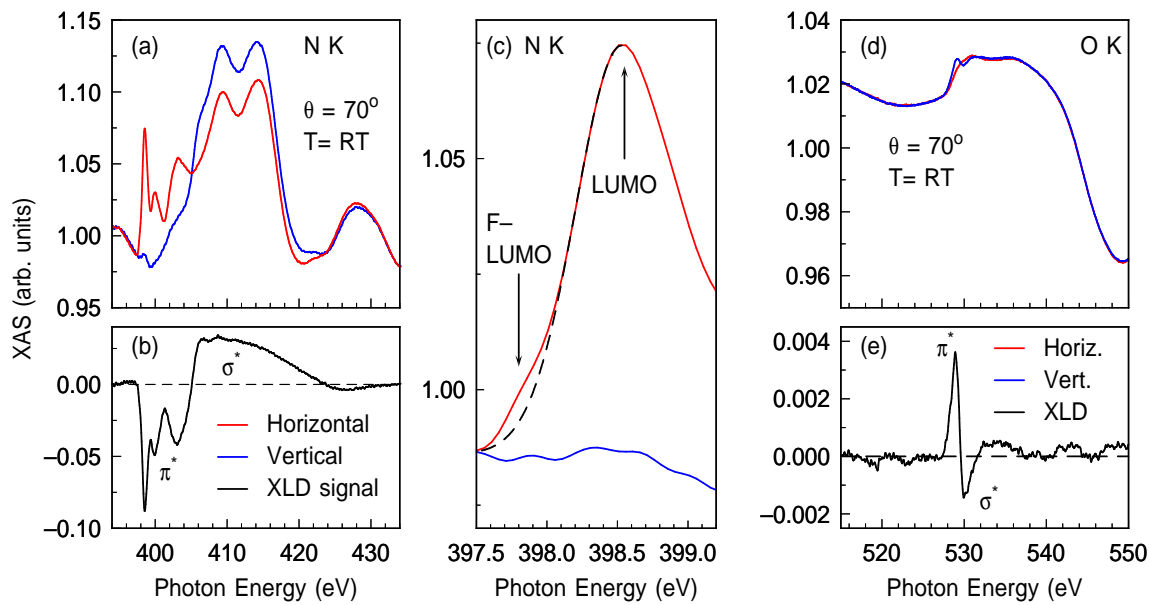


Abb. 4.3: Röntgenabsorptionsmessungen an 1 ML TiOPc/Ag(111). (a) XAS an der N K-Absorptionskante. (b) XLD an der N K-Absorptionskante bei einem Einfallswinkel von $\theta = 70^\circ$. (c) Vergrößerung der Spektren aus (a) im Bereich des LUMO-Übergangs. (d) XAS an der O K-Absorptionskante und (e) das Differenzspektrum XLD am gleichen Übergang.

Abb. 4.3 (c) beinhaltet eine vergrößerte Darstellung der Spektren aus Abb. 4.3 (a) für niedrige Photonenenergien. Der erste Peak im π^* -Bereich bei ca. 398.6 eV für p-Polarisation wird Übergängen in das LUMO des TiOPc-Moleküls zugeordnet. Als schwarze gestrichelte Linie ist eine Gaußkurve an die Daten angepasst und visualisiert eine kurz vor dem Peak auftretende Schulter. Für CuPc/Ag(111) wurde in der Literatur eine vergleichbare Form der Spektren beschrieben [93]. An CuPc/Au(111) tritt diese Schulter nicht auf. Dies führt zur Zuordnung dieses Beitrages zu Übergängen in das teilweise besetzte F-LUMO, das sich bei Adsorption von Phthalocyaninen auf Silber aber nicht auf Gold herausbildet [93].

XAS-Spektren an der Sauerstoff K-Absorptionskante, d.h. mit O 1s als Ausgangszustand, werden für s- und p-Polarisation in Abb. 4.3 (d) aufgeführt. Bei Photonenenergien von ca. 529 eV und 530 eV erkennt man zwei Peaks, welche Übergängen in π^* - und σ^* -Orbitale des TiO zugeordnet werden können [87]. Das zugehörige XLD in Abb. 4.3 (e) verdeutlicht das Ansteigen der π^* - und Absenken der σ^* -Beiträge beim Übergang von p- zu s-Polarisation. Diese Polarisationsabhängigkeit und das Auftreten des π^* -Beitrages wurden in der Literatur für VOPc/Ag(111) beschrieben und einer sogenannten *oxygen-up* Adsorptionskonfiguration zugeordnet, in der VOPc so orientiert ist, dass der Sauerstoff von der Oberfläche weg zeigt [87]. Im Gegensatz hierzu führt eine *oxygen-down* Konfiguration bei VOPc/Si(111) zu einer Unterdrückung des π^* -Beitrages [87]. Dieser Argumentation folgend deuten die vorliegenden XAS-Messungen an O K auf eine *oxygen-up* Konfiguration bei 1 ML TiOPc/Ag(111) hin.

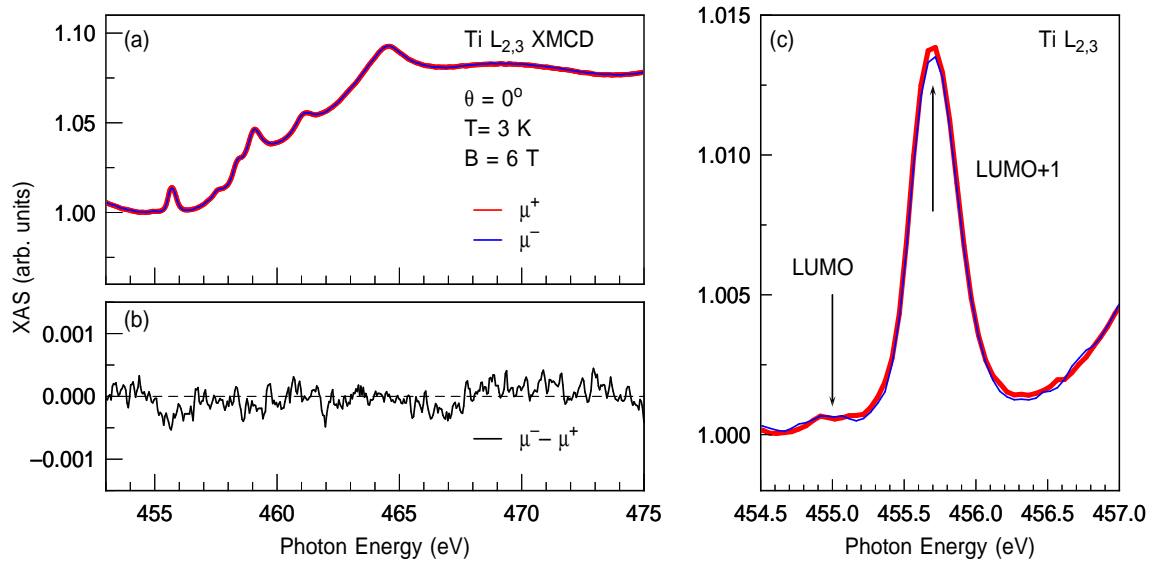


Abb. 4.4: XMCD-Messungen der Ti $L_{2,3}$ -Absorptionskante an 1 ML TiOPc/Ag(111). (a) Röntgenabsorptionsmessungen unter senkrechtem Einfall ($\theta = 0^\circ$) bei einer Temperatur von $T = 3$ K in einem angelegten externen Magnetfeld ($\mu_0 H = 6$ T). XAS mit rechts- (μ^+) bzw. links-zirkularem (μ^-) Licht sind als rote bzw. blaue Kurve eingezeichnet. (b) XMCD-Signal im Bereich der Ti $L_{2,3}$ -Absorptionskante. (c) Vergrößerte Darstellung der XAS-Spektren im Bereich des ersten Peaks aus (a). Im Rahmen der Messgenauigkeit wird kein paramagnetisches Signal festgestellt.

Dies stimmt mit aktuellen Ergebnissen aus Rastertunnelmikroskopie- und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie-Messungen überein [20].

Abb. 4.4 (a) zeigt XAS-Messungen am Titan an der $L_{2,3}$ -Kante bei einem Einfallswinkel von $\theta = 0^\circ$ und einer Proben temperatur von $T = 3$ K. Die Peaks im Bereich zwischen ca. 455 eV bis 460 eV entsprechen Übergängen aus Ti $2p_{3/2}$ Orbitalen. Die weiteren Resonanzen zwischen ca. 460 eV bis 465 eV entstammen aus den Ti $2p_{1/2}$ Orbitalen. Die Zuordnung der XAS-Signale entspricht XAS-Messungen an TiOPc aus der Literatur [94].

Für das Titan wurde im Gegensatz zum Sauerstoff und Stickstoff kein linearer Dichroismus sondern zirkularer Dichroismus im externen Magnetfeld mit $\mu_0 H = 6$ T untersucht. Die Differenz der XAS-Spektren aus links- und rechts-zirkular polarisiertem Licht $\mu^- - \mu^+$ ergibt das zugehörige XMCD-Signal (*X-Ray Magnetic Circular Dichroism*), welches in Abb. 4.4 (b) dargestellt wird. XMCD erlaubt es, das magnetische Moment der d-Unterschale von Übergangsmetallen wie Titan über das Populationsverhältnis der unbesetzten *Spin-Up* und *Spin-Down* Zustände zu bestimmen [95]. Hierzu wird die Absorption an der Titan $L_{2,3}$ -Kante, d.h. Übergänge aus den $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ in die d-Orbitale des Titans, abhängig von der zirkularen Polarisation gemessen [96]. Ein Ungleichgewicht an *Spin-Up* und *Spin-Down* Elektronen äußert sich in einem auftretenden XMCD-Signal.

Ein entsprechendes XMCD-Signal findet sich in einer Reihe von Übergangsmetall-Phthalocyaninen wie z.B. CuPc [97], CoPc [97], FePc [97], VPc [91] oder VOPc [91]. Das Titanatom des TiOPc liegt auf Grund seiner Bindung mit dem Sauerstoff und dem Phthalocyanin in einer d^0 Konfiguration vor. Entsprechend beobachtet man für TiOPc ohne Substrat ein diamagnetisches Verhalten [98]. Hieraus folgt jedoch nicht direkt ein zu erwartendes diamagnetisches Verhalten des Titans für 1 ML TiOPc/Ag(111). Hybridisierung und Ladungstransfer mit dem Substrat können die magnetischen Eigenschaften der Metallatome in der ersten Lage deutlich ändern. Das für dicke Filme CoPc auf Au(111) beobachtete magnetisches Moment des Cobalt-Atoms verschwindet in der Monolage. Erklärt wird dies über einen Ladungstransfer ins Co sowie eine Hybridisierung der Co-Orbitale mit Zuständen des Goldsubstrats, so dass effektiv keine ungepaarten Elektronen in den d-Orbitalen mehr vorliegen [99]. Eine vergleichbare Verringerung des magnetischen Moments bzw. der XMCD-Intensität wird für CoPc/Au(110) und FePc/Au(110) beobachtet und durch Hybridisierung mit dem Substrat begründet [97]. Für CuPc/Au(110) tritt der Effekt hingegen nicht auf [97]. Für TiOPc/Ag(111) kommt es zur Hybridisierung und zum Ladungstransfer in das teilweise besetzte F-LUMO (siehe Abb. 4.3 (c) und Abschnitt 4.3). Während für das Co des CoPc mit 5 nicht an der Bindung beteiligten Elektronen im d-Band ein zusätzliches Elektron das Spin-Ungleichgewicht ausgleichen kann, wäre ein durch Ladungstransfer in das d-Band des Titans bei TiOPc injiziertes Elektron zwangsläufig ungepaart. Dieses Elektron würde daher einen Gesamtspin ungleich null und ein magnetisches Moment induzieren. Dennoch wird kein XMCD-Signal in Abb. 4.4 (b) am Titanatom detektiert. Folglich wirken die Hybridisierung und der Ladungstransfer keinen substantiellen Einfluss auf die Besetzung der d-Orbitale und somit auf die Magnetisierung des Titanatoms der TiOPc-Monolage auf Ag(111) aus. Dieses verbleibt trotz Substrat-Molekül-Wechselwirkung diamagnetisch. Der geringe Einfluss fällt kompatibel zu Berechnungen der räumlichen Ladungsverteilung des F-LUMOs von TiOPc/Ag(111) aus [20]. Der teilweise besetzte Teil des LUMOs, das F-LUMO, der sich auf Grund des Ladungstrfers bildet, lokalisiert nach diesen Rechnungen am Molekülgerüst und hat nur einen verschwindenden Überlapp mit der TiO-Gruppe.

Abb. 4.4 (c) stellt eine Vergrößerung der XAS-Messungen aus Abb. 4.4 (a) im Bereich des ersten Peaks um ca. 456 eV Photonenenergie dar. Gemäß der berechneten räumlichen Ladungsverteilung der Zustandsdichte [20] weist die TiO-Gruppe mit dem unbesetzten LUMO+1 des adsorbierten Moleküls einen substantiellen Überlapp auf. Der Überlapp mit dem LUMO nahe der Fermi-Energie ist gering. Dieser Argumentation folgend wird der Peak einem Übergang in das LUMO+1 zugeordnet, während ein schwaches Signal bei 455 eV vor diesem Übergang als möglicher Beitrag eines Übergangs in den unbesetzten Teil des LUMOs gedeutet wird.

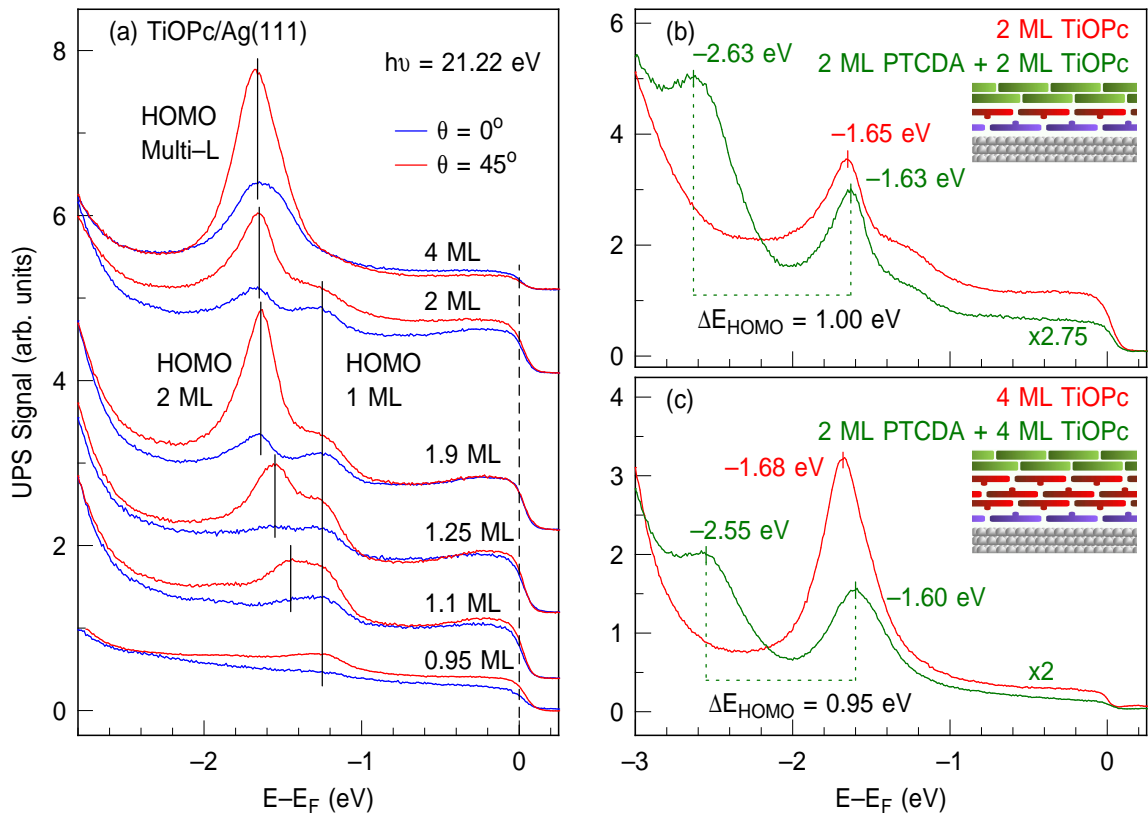


Abb. 4.5: Valenzbandspektroskopie an TiOPc und PTCDA/TiOPc auf Ag(111). (a) Spektren für variierende Dicken TiOPc auf Ag(111). (b) und (c) zeigen die Valenzbandspektren ($\theta = 45^\circ$) von 2 sowie 4 ML TiOPc auf Ag(111) und von den zugehörigen Heterosystemen, welche durch zusätzliche 2 ML PTCDA entstehen. Die schematischen Darstellungen in (b) und (c) verdeutlichen den Aufbau der untersuchten Heterostrukturen. Grau ist in diesem Schema das Silbersubstrat, grün PTCDA und rot TiOPc gezeigt. Die violette Einfärbung der ersten TiOPc-Lage unterstreicht deren chemisorbierten Charakter auf Ag(111).

4.3 UPS-Messungen an TiOPc/Ag(111) und PTCDA/TiOPc/Ag(111)

Der nachfolgende Abschnitt stellt Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) Messungen an TiOPc/Ag(111) und PTCDA/TiOPc/Ag(111) vor. Der Fokus richtet sich hierbei auf die Bestimmung der Bindungsenergie des HOMOs, da diese für die Position des LUMOs und somit den Ladungstransfer, der im späteren Kapitel 6 betrachtet wird, essentiell ist.

Abb. 4.5 (a) zeigt UPS-Messungen im Bereich des HOMOs von TiOPc auf Ag(111) für verschiedene TiOPc-Schichtdicken aufgetragen gegen die Bindungsenergie relativ zur Fermi-Energie E_F . Die Messungen weisen einen Rotationswinkel zwischen Proben-Normale und Detektor von $\theta = 0^\circ$ oder $\theta = 45^\circ$ auf. Als Photonen-Quelle wurde eine Heliumgasentladungslampe benutzt. Diese Lichtquelle liefert mehrere Photonenener-

gien, die Photonenübergängen im Heliumatom entsprechen. Dabei sind die Energien und die Übergangswahrscheinlichkeiten bekannt. Die Photonenenergie mit der höchsten Intensität ($\sim 90\%$) bezeichnet man als He I α mit $h\nu = 21.22$ eV. Zusätzlich gibt es weitere Energien, z.B. He I β ($h\nu = 23.08$ eV, 5%) oder He II α ($h\nu = 40.8$ eV, 5%). Diese Anteile wurden aus den hier gezeigten Spektren durch einen mathematischen Algorithmus auf Grund der bekannten Übergänge entfernt. Somit enthalten die in Abb. 4.5 gezeigten Spektren Photoemission aus den HOMOs mit $h\nu = 21.22$ eV. Bei dieser Energie erwartet man für TiOPc das Maximum der Photoemissionsintensität für einen Emissions- und somit auch Rotationswinkel von ca. 45° [100]. Die in Abb. 4.5 (a) aufgeführten Spektren bestätigen unabhängig von der Bedeckung die Erwartung einer deutlich größeren Photoemissionsintensität aus dem HOMO für $\theta = 45^\circ$.

Die Spektren für TiOPc/Ag(111) weisen drei charakteristische Signalkomponenten im gezeigten Energiebereich auf. In der Nähe der Fermi-Energie im Bereich von ca. -0.25 eV lässt sich bei einer Bedeckung, die 4 ML unterschreitet, eine breite Wölbung erkennen. Dieser Beitrag kann dem teilweise gefüllten F-LUMO des TiOPc zugeordnet werden [36]. Darauf folgen, abhängig von der Bedeckung, Signale vom HOMO der Monolage TiOPc, die bis zu einer Bedeckung von ca. 2 ML im Spektrum sichtbar bleiben, und Signale vom HOMO der Bilage bzw. Multilage. Das HOMO der Monolage liegt bei einer Bindungsenergie von ca. -1.25 eV. Das HOMO der Bilage verändert seine Position von ca. -1.45 eV bei 1.1 ML bis zu ca. -1.65 eV bei 2 ML. Von der Bilage zur Multilage bei 4 ML ändert sich die Position des HOMOs nur noch um ca. -0.01 eV und damit im Bereich des Fehlers dieser Messung.

Der Unterschied der Bindungsenergien des HOMOs der ersten und zweiten Lage ergibt sich aus dem chemisorbierten Charakter der ersten Lage auf Ag(111). Die Chemisorption eines Moleküls mit π -Elektronensystem wie TiOPc kann zu einer Herausbildung des beobachteten F-LUMOs sowie einer Erniedrigung des Betrags der Bindungsenergie des HOMOs führen [101]. Oberhalb der ersten Monolage physisorbieren die weiteren TiOPc-Lagen. Zwischen 1.1 ML und 2 ML TiOPc wurde eine Änderung der Bindungsenergie um ca. -0.2 eV beobachtet. Dies entspricht ungefähr der Absenkung der Austrittsarbeit zwischen der Monolage und der Bilage TiOPc auf Ag(111), welche durch den TiO-Dipol der zweiten TiOPc-Lage verursacht wird (siehe Abschnitt 4.4). Dies deutet darauf hin, dass sich das Energieniveau des HOMOs oberhalb der ersten Monolage hauptsächlich am Vakuumniveau ausrichtet. Vergleichbares wurde für das physisorbierte TiOPc auf Graphit (HOPG) beobachtet [22, 23]. Nach der Vervollendung der zweiten Monolage wächst TiOPc im weiteren Verlauf in Bilagenstrukturen zu 4 ML TiOPc auf. Dadurch entstehen keine größeren Änderungen der Austrittsarbeit durch den TiO-Dipol mehr, da sich stets zwei entgegengesetzte Dipole ausgleichen. Entsprechend bleibt die Position des Bilagen HOMO beim Übergang zum Multi-Lagen HOMO bei 4 ML TiOPc nahezu konstant.

Abb. 4.5 (b) und (c) enthalten UPS-Messungen an 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc

und 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc auf Ag(111). In allen gezeigten Messungen wurde der Rotationswinkel $\theta = 45^\circ$ gewählt, um maximale Photoemissionsintensität aus den HOMO-Niveaus zu erhalten. Die Messung von 2 ML TiOPc aus Abb. 4.5 (b) enthält die für Abb. 4.5 (a) diskutierten Signale. Die Position des HOMOs der zweiten Monolage bei $E - E_F = -1.65$ eV ist markiert. Nach der Adsorption der Bilage PTCDA bleibt die Bindungsenergie des HOMOs von TiOPc nahezu unverändert. Ein weiterer Zustand erscheint bei $E - E_F = -2.63$ eV. Dieser Zustand entspricht dem PTCDA-HOMO. Ein Vergleich mit der Bindungsenergie des HOMOs von PTCDA in Multilagen (10–20 ML [102]) offenbart im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten Unterschiede. Dies unterstreicht den physisorbierten Charakter der Adsorption von PTCDA auf TiOPc. Der Bindungsenergieunterschied der HOMO im Heterosystem 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc beträgt ca. 1 eV.

Für 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc in Abb. 4.5 (c) ergibt sich ein zum Bilagen-Heterosystem vergleichbares Bild. Die Unterschiede der Bindungsenergien sind im Rahmen der Breite der Signale und der damit zu Grunde liegenden Ungenauigkeit in der Bestimmung zu vernachlässigen. Der Bindungsenergieunterschied der HOMO beläuft sich weiterhin auf ungefähr 1 eV. Der einzige deutliche Unterschied in den UPS-Spektren zwischen Abb. 4.5 (c) und (b) liegt im fehlenden Photoemissionsbeitrag aus dem HOMO der ersten TiOPc-Lage. Die begrenzte Ausdringtiefe der Photoelektronen in UPS-Messungen unterdrückt diesen Beitrag für 4 ML TiOPc (vgl. Abb. 4.5 (a)).

Zusammenfassend wurden in diesem Abschnitt die Positionen der HOMO von TiOPc sowie PTCDA in den Systemen TiOPc und PTCDA/TiOPc auf Ag(111) diskutiert und bestimmt. Bei unveränderter Bandlücke fixieren diese auch die Lage der zugehörigen LUMO. Für den Transport von Ladungen sind sowohl HOMO als auch LUMO entscheidend, weshalb die Ergebnisse dieses Abschnittes in der Interpretation des vom Grenzflächenzustand induzierten Transfers in Kapitel 6 zum Einsatz kommen.

4.4 Austrittsarbeiten von $\text{TiOPc}/\text{Ag}(111)$ und $\text{PTCDA}/\text{TiOPc}/\text{Ag}(111)$

Die gemessenen Austrittsarbeiten und somit die Vakuumniveaus der Adsorbatsysteme $\text{TiOPc}/\text{Ag}(111)$ und $\text{PTCDA}/\text{TiOPc}/\text{Ag}(111)$ bezogen auf das Fermi-Niveau des Silbersubstrats werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Ein Vergleich mit $\text{CuPc}/\text{Ag}(111)$ ermöglicht es hierbei, den Einfluss der polaren TiO-Gruppe auf die Austrittsarbeit zu isolieren.

Abb. 4.6 zeigt die Austrittsarbeiten verschiedener Systeme in Abhängigkeit der Bedeckung des jeweiligen Phthalocyanins TiOPc oder CuPc. Die Austrittsarbeiten wurden aus der niederenergetischen Abschneidekante von Ein-Photonen-Photoemissions-Spektren isoliert. Hierbei wurden Vorspannungen zwischen 0.3–0.5 V angelegt und

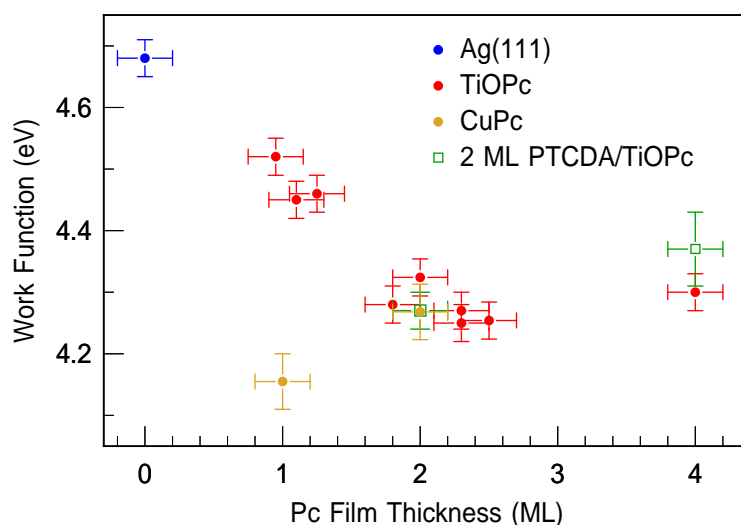


Abb. 4.6: Experimentell bestimmte Austrittsarbeiten in Abhängigkeit der Phthalocyanindicke, d.h. in Abhängigkeit der Dicke von CuPc oder TiOPc, in den Systemen TiOPc/Ag(111), CuPc/Ag(111) und 2 ML PTCDA/TiOPc/Ag(111).

UV-Photonen des Lasers mit Energien im Bereich 4.3–4.7 eV zur Photoemission eingesetzt. Für die unbedeckte Silberoberfläche Ag(111) in Abb. 4.6 beträgt die Austrittsarbeit ca. 4.68 eV [80]. Die Adsorption einer Monolage des unpolaren CuPc führt zu einer starken Absenkung der Austrittsarbeit auf ca. 4.16 eV. Diese steigt für eine Bilage CuPc wiederum auf ca. 4.27 eV an.

TiOPc hingegen führt in der Monolage zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit bezogen auf die unbedeckte Oberfläche auf ca. 4.52 eV. Die Herausbildung der Bilage senkt die Austrittsarbeit auf ca. 4.32 eV bei 2.0 ML TiOPc ab. Eine weitere Adsorption von TiOPc oberhalb der Bilage zu 4 ML TiOPc führt zu keiner signifikanten Änderung der Austrittsarbeit mehr. Das Heterosystem 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc weist eine Austrittsarbeit von ca. 4.27 eV auf und unterscheidet sich im Rahmen der Messgenauigkeit somit nicht von der TiOPc-Bilage. Vergleichbares gilt für 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc. Die bestimmte Austrittsarbeit übertrifft mit 4.37 eV leicht die Austrittsarbeit von 4 ML TiOPc, jedoch fällt auf Grund der sich ungünstig verändernden Form der niederenergetischen Abschneidekante die Ungenauigkeit der bestimmten Austrittsarbeit größer aus.

Aus den beschriebenen Austrittsarbeiten lassen sich verschiedene Schlüsse ziehen. Die Austrittsarbeit der Monolage CuPc steht in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Austrittsarbeiten von Monolagen unpolarer Phthalocyanine auf Ag(111). So weisen unabhängige Messungen an H₂Pc, CoPc, FePc und CuPc auf Ag(111) zugehörige Austrittsarbeiten von ca. 4.2 eV [26], 4.14–4.19 eV [71], 4.3 eV [26] und 4.15 eV [69] aus. Die Adsorption aromatischer, π -konjugierter Moleküle, zu denen auch Phthalocyanine zählen, auf Edelmetalloberflächen verursacht in vielen Fällen

eine negative Austrittsarbeitsänderung, die hauptsächlich durch Pauli-Repulsion dominiert wird [103]. Zusätzlich kann bei Chemisorption ein Ladungstransfer auftreten, der einen erhöhenden Einfluss auf die Austrittsarbeit auswirkt. Auf Silber (111) wird solch ein Ladungstransfer für Phthalocyanine beobachtet, während er auf Gold (111) ausbleibt. Daher fällt für Phthalocyanine die beobachtete Absenkung der Austrittsarbeit auf Ag(111) geringer aus als auf Au(111) [104].

TiOPc/Ag(111) unterscheidet sich von den vorgestellten Phthalocyaninen hauptsächlich durch die polare TiO-Gruppe. In der Monolage wächst TiOPc mit einer Orientierung des Sauerstoffatoms in Richtung des Vakuums auf [20]. Demzufolge sollte der intramolekulare Dipol erhöhend auf die Austrittsarbeit wirken. Dies entspricht der experimentellen Beobachtung aus Abb. 4.6 beim qualitativen Vergleich der Monolagen von CuPc und TiOPc. In der Literatur werden ebenso entsprechende Effekte des Dipols von TiOPc/Ag(111) auf die Austrittsarbeit berichtet [36]. Während für 1 ML TiOPc auf HOPG die Austrittsarbeitsänderung durch den Dipol dominiert wird [22], spielt auf Ag(111) die Erniedrigung der Austrittsarbeit durch die Pauli-Repulsion weiterhin eine bedeutende Rolle.

Da in der Monolage TiOPc auf Ag(111) ein kompliziertes, sich gegenseitig beeinflussendes Gleichgewicht aus Pauli-Repulsion, Ladungstransfer und dem intramolekularen Dipol besteht, kann die Dipolstärke nicht einfach wie bei TiOPc/HOPG [22, 23] aus der Änderung der Austrittsarbeit beim Übergang von der unbedeckten zur mit einer Monolage bedeckten Oberfläche extrahiert werden. Ebenso ein direkter Vergleich der Monolagen CuPc und TiOPc erscheint ungeeignet, da die unterschiedlichen Beiträge zur Austrittsarbeitsänderung in der Monolage nicht notwendigerweise unabhängig voneinander wirken und sich einfach addieren lassen. Eine direkte Möglichkeit den intramolekularen Dipol von TiOPc abzuschätzen ergibt sich hingegen bei einem Vergleich der Austrittsarbeiten von 1 ML und 2 ML TiOPc. Nach Vollendung der ersten Monolage TiOPc auf Ag(111) wächst die zweite Monolage in umgedrehter Orientierung mit dem Sauerstoffatom in Richtung des Metalls auf der ersten Monolage bis zur geschlossenen Bilage auf [21]. Der intramolekulare Dipol wirkt somit erniedrigend auf die Austrittsarbeit und dem Dipol der ersten Monolage entgegen. Gleichzeitig treten in der zweiten Lage weder Ladungstransfer durch Chemisorption noch eine starke Wechselwirkung über Pauli-Repulsion mit dem Grenzflächendipol der Metall-Molekül-Oberfläche auf. Folglich wird die Austrittsarbeitsänderung von der ersten in die zweite Monolage TiOPc durch den intramolekularen Dipol dominiert und kann unabhängig von möglichen Wechselwirkungen mit den genannten Substrat-Effekten abgeschätzt werden. Die Differenz der Austrittsarbeiten zwischen ca. 0.95 ML und 2.0 ML TiOPc auf Ag(111) beläuft sich auf ca. 0.2 eV. Diese Differenz ist ein direktes Maß für die gemittelte Dipolstärke pro Fläche.

Zusammenfassend wurden im zurückliegenden Abschnitt die Austrittsarbeiten der Systeme TiOPc/Ag(111), PTCDA/TiOPc/Ag(111) und CuPc/Ag(111) aufgeführt und diskutiert. Hierbei konnte insbesondere die dem intramolekularen TiO-Dipol von

TiOPc zuzurechnende Austrittsarbeitsänderung von ca. 0.2 eV bestimmt werden. Diese Austrittsarbeitsänderung quantifiziert direkt die gemittelte Dipolstärke pro Fläche des TiO-Dipols. Austrittsarbeiten und Dipolstärke pro Fläche werden darüber hinaus im Kapitel 7 über die Bandstruktur der Bildpotentialzustände an den Monolagen TiOPc/Ag(111) und CuPc/Ag(111) von großer Bedeutung sein.

Kapitel 5

TiOPc/Ag(111) Grenzflächenzustand

Die Beschreibung der Elektronendynamik an metall-organischen Grenzflächen bildet einen Hauptteil dieser Arbeit. Insbesondere der Einfluss möglicher Grenzflächenzustände auf die Dynamik soll hierbei aufgeklärt werden. Die Adsorption organischer Lagen auf Ag(111) verursacht ein von der Absorptionshöhe abhängiges Verschieben des Shockley-Oberflächenzustandes. Hierdurch kann sich ein neuer unbesetzter Zustand an der Grenzfläche herausbilden, wie dies in den Grundlagen am Beispiel PTCDA auf Ag(111) beschrieben wurde. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse winkel- und zeitaufgelöster 2PPE-Untersuchungen an 1 ML und 2 ML TiOPc auf Ag(111) vorgestellt. Diese belegen die Existenz und bestimmen die Charakteristika des Shockley-artigen TiOPc/Ag(111) Grenzflächenzustandes. Aufbauend auf diesen Ergebnissen können in den nachfolgenden Kapiteln komplexere Elektronendynamiken analysiert werden, wobei TiOPc/Ag(111) als Substrat zum Einsatz kommt.

5.1 Winkelaufgelöste 2PPE

Abb. 5.1 zeigt ein 2PPE-Spektrum von 1 ML TiOPc auf Ag(111) aufgetragen gegen die Endzustandsenergie relativ zur Fermi-Energie. Zur Messung wurden eine sichtbare und eine UV-Photonenenergien von $h\nu_2 = 2.05$ eV sowie $h\nu_1 = 4.34$ eV verwendet. Im Spektrum lassen sich drei unbesetzte Zustände identifizieren: ein mit dem UV-Impuls photoemittierter Zustand IS und zwei höherenergetische Zustände $n = 1$ sowie $n = 2$, die über den sichtbaren Laserimpuls photoemittiert werden. Die Bindungsenergien der Zustände relativ zur Fermi-Energie ergeben sich aus den Endzustandsenergien durch Subtraktion der jeweiligen Abfrageimpuls-Energie, d.h. für IS muss die UV-Energie $h\nu_1$ und für die Zustände $n = 1$ sowie $n = 2$ muss die Energie des sichtbaren Laserimpulses $h\nu_2$ abgezogen werden. Bei $n = 1$ und $n = 2$ handelt es sich um den ersten sowie den zweiten Bildpotentialzustand von 1 ML TiOPc/Ag(111). Das ebenfalls im Spektrum auftretende Signal *sp* entstammt dem besetzten sp-Band des Silberfestkörpers und stellt daher keinen unbesetzten Zustand dar [105]. $n = 1$, $n = 2$ und *sp* sollen an dieser Stelle nicht ausführlicher diskutiert werden. Dies folgt in den späteren Kapiteln. Die Transienten des $n = 1$ werden in Abschnitt 5.2.1 und Kapitel 6 behandelt. Die spektralen Eigenschaften sowie die Dispersionen von $n = 1$,

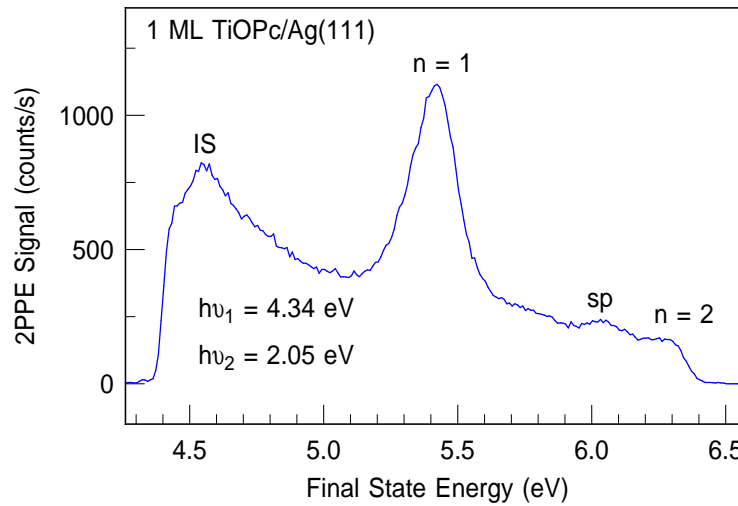


Abb. 5.1: Zweiphotonen-Photoemission an 1 ML TiOPc auf Ag(111) in Abhängigkeit der Endzustandsenergie. Die Abbildung zeigt den Grenzflächenzustand (IS), den in der Auswertung zur zeitlichen Nullpunktsbestimmung verwendeten ersten Bildpotentialzustand ($n = 1$), den zweiten Bildpotentialzustand ($n = 2$) und ein schwach ausgeprägtes Signal *sp* vom besetzten sp-Band des Silbers [105].

$n = 2$ sowie *sp* sind Gegenstand des Kapitels 7. Der Zustand IS wird im Folgenden charakterisiert und dem TiOPc/Ag(111)-Grenzflächenzustand zugeordnet.

Die winkelaufgelöste 2PPE ermöglicht die Bestimmung der Dispersion eines unbesetzten Zustandes. Dieser kommt bei der Zuordnung des Grenzflächenzustandes, neben der energetischen Position und der Lebensdauerbestimmung, eine entscheidende Bedeutung zu [17], da lokalisierte molekulare Orbitalzustände und in der Ebene delokalisierte Grenzflächenzustände deutliche Unterschiede in der Dispersion aufweisen. Entsprechende Messungen an TiOPc/Ag(111) für verschiedene Bedeckungen sind in Abbildung 5.2 gezeigt. Alle Messungen in diesem Kapitel wurden für eine Proben-temperatur von ca. 90 K durchgeführt.

Abb. 5.2 (a) enthält winkelabhängige Spektren im Energiebereich des Grenzflächenzustandes IS von 1 ML TiOPc/Ag(111). Die Energieachse dieser Darstellung beschreibt die Bindungsenergie des IS relativ zur Fermi-Energie. Die Spektren von 1 ML TiOPc/Ag(111) in Abb. 5.2 (a) sind gekennzeichnet durch eine niederenergetische Abschneidekante. Auf diese folgt ein Zustand bei (0.23 ± 0.02) eV über E_F sowie ein abfallender Untergrund von Sekundärelektronen. Der Zustand schiebt zu höheren Energien mit steigendem Winkel. Es wurde eine Vorspannung von 0.3 V gewählt, um die niederenergetische Kante auflösen zu können. Die gewählte UV-Photonenenergie beträgt 4.34 eV und die Photonenenergie des sichtbaren Anregelaserimpulses 2.05 eV. Die UV-Photonenenergie wurde möglichst gering gewählt, um eine Minimierung des Ein-Photonen- sowie des Sekundärelektronen-Untergrundes zu erreichen. Photonenenergieabhängige Messungen erlauben die Zuordnung des beobachteten Zustandes.

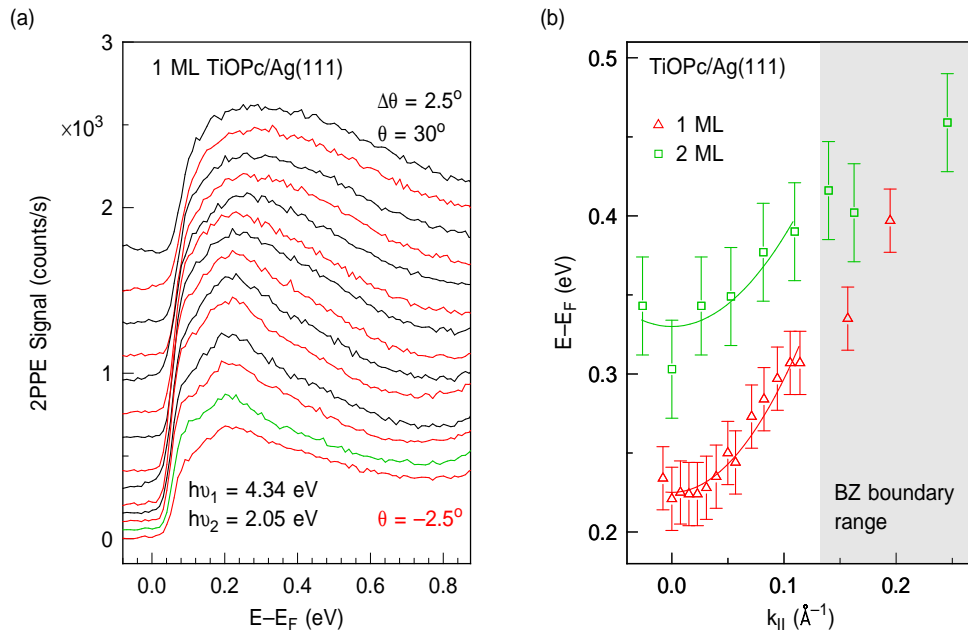


Abb. 5.2: Zweiphotonen-Photoemission an TiOPc auf Ag(111) für verschiedene Rotationswinkel der Probe. (a) Spektren im Bereich des Grenzflächenzustandes für eine Bedeckung von 1 ML. (b) Energetische Position und erhaltene Dispersionsrelation für 1 ML und 2 ML TiOPc auf Ag(111). Der graue Bereich kennzeichnet den Parallelimpulsbereich in der Nähe der Brillouin-Zonen-Grenze, welcher aus der Dispersionsbestimmung ausgenommen wird. Die durchgezogenen Linien entsprechen den an die Messdaten angepassten parabolischen Dispersionskurven.

Dieser wird durch sichtbare Photonen angeregt und durch UV-Photonen ausgelesen. Vergleichbare Messungen wurden auch an 2 ML TiOPc auf Ag(111) durchgeführt. Es ergeben sich äquivalente Spektren, wobei sich die energetische Position des Grenzflächenzustandes um ca. 0.1 eV nach oben auf (0.33 ± 0.03) eV verschiebt.

Bestimmt man die energetische Position des Grenzflächenzustandes in Abhängigkeit des Winkels lässt sich, wie in Abschnitt 2.1 Gleichung 2.3 erläutert, die zugehörige Dispersion bestimmen. Die Dispersionen für 1 ML und 2 ML TiOPc auf Ag(111) sind in Abb. 5.2 (b) dargestellt. TiOPc ordnet sich auf Ag(111) sowohl in der Mono- als auch in der Bilage in einem quadratischen Gitter an [20, 21]. Der Rand der Brillouin-Zonen der zugehörigen quadratischen reziproken Gitter liegt bei ca. 0.2 \AA^{-1} . Da im Bereich des Randes Aufspaltungs- und Rückfaltungseffekte Abweichungen von der idealisierten parabolischen Dispersionsrelation verursachen können, wurde der grau markierte Bereich in Abb. 5.2 (b) bei der Bestimmung der effektiven Massen herausgenommen. Eine Anpassung gemäß $E = \hbar^2 k_{||}^2 / 2m_{\text{eff}}$ liefert effektive Massen von $m_{\text{eff}} = (0.53 \pm 0.12)m_e$ für die Mono- und $m_{\text{eff}} = (0.67 \pm 0.18)m_e$ für die Bilage. Die Berücksichtigung weiterer Messwerte in der Nähe des Brillouin-Zonen-Randes führt zu einer Vergrößerung der extrahierten effektiven Massen [27]. Im Rahmen der Mess-

ungenauigkeiten sind die bestimmten effektiven Massen für den IS der Mono- und Bilage TiOPc auf Ag(111) gleich.

Frühere Messungen konnten einen Grenzflächenzustand für PTCDA auf Ag(111) mit einer Energie von 0.6 eV [17], für NTCDA mit 0.4 eV [44], für H₂Pc mit 0.23 eV und für FePc mit 0.31 eV [26] nachweisen. Der Unterschied der Energien wird hauptsächlich auf die unterschiedlichen Adsorptionshöhen zurückgeführt [47]. Die Adsorptionshöhe der Kohlenstoffatome der TiOPc-Monolage wurde in der Literatur über NIXSW (*normal incidence x-ray standing wave*) zu 3.01 Å bestimmt [36]. Der in der vorliegenden Arbeit gemessene Wert für die Energie des TiOPc-Monolagen Grenzflächenzustandes wird in der aufgeführten Publikation [47] bereits mit dem Modell verglichen und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Erwartungen unter Berücksichtigung der Adsorptionshöhe (vgl. Abb. 2.9). Die erhöhte Energie des Bilagen Grenzflächenzustandes deutet in diesem Kontext auf eine mögliche Verringerung des Abstandes der ersten TiOPc-Lage zum Silber hin. Dieser Erklärung folgend könnte die zweite TiOPc-Lage während der Adsorption die erste Lage absenken. Insgesamt bestätigen die bestimmten Energien die Zuordnung der in der 2PPE beobachteten Zustände als Grenzflächenzustände. Untermauert wird diese Zuordnung durch die zugehörigen Dispersionsrelationen. Die bestimmten effektiven Massen sind größer als die Masse des besetzten Shockley-Zustandes der sauberen Oberfläche, welche sich auf $0.4 m_e$ beläuft [106]. Vergleicht man die Werte jedoch mit Messungen an Grenzflächenzuständen von anderen Phthalocyaninen auf Ag(111) wie H₂Pc und FePc, so zeigen sich ebenso Massen von $0.5 m_e$ bis $0.7 m_e$ [26].

Zusammenfassend bestätigen sowohl die bestimmten Energien als auch die bestimmten Dispersionen die Zuordnung der beobachteten Zustände als Grenzflächenzustände. Grenzflächenzustände zeichnen sich zusätzlich durch ihre geringen Elektronenlebensdauern aus. Diese werden im nachfolgenden Abschnitt untersucht.

5.2 Zeitaufgelöste 2PPE

Bevor die Lebensdauern der Grenzflächenzustände diskutiert werden können, soll zuerst auf eine Methode eingegangen werden, die eine möglichst genaue Bestimmung der Lebensdauern trotz der begrenzten zeitlichen Auflösung des OPO Lasersystems ermöglicht.

5.2.1 Unabhängige Bestimmung des Zeitnullpunkts

Korrelation des Zeitnullpunkts und der Lebensdauer

Im Allgemeinen können 2PPE-Prozesse mittels optischer Blochgleichungen im Dichtematrixformalismus beschrieben werden [107–110]. Diese Gleichungen erfassen über die Polarisationen zusätzlich kohärente Effekte wie Dephasierung [107, 108] oder auch

Quantenschwebungen [31, 68]. In vielen Fällen lässt sich der 2PPE-Prozess jedoch ohne kohärente Effekte vereinfacht über Ratengleichungen der Populationen beschreiben. Sowohl für Raten- als auch Blochgleichungen stellt der zeitliche Nullpunkt einen Anpassungsparameter dar. Wird dieser zusätzliche Parameter durch eine externe Bestimmung eliminiert, so werden mögliche Korrelationen mit weiteren Anpassungsparametern ausgeschlossen. Dies soll im Nachfolgenden anschaulich über Ratengleichungen illustriert werden, jedoch lässt sich das Beispiel auch analog auf die optischen Blochgleichungen übertragen.

Ein exponentieller Zerfall der Population stellt die einfachste Beschreibung der Dynamik eines Zustandes dar. Dieser exponentielle Zerfall mit einer Lebensdauer τ lässt sich über die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\frac{dn}{dt} = g(t) - \frac{1}{\tau}n \quad (5.1)$$

beschreiben. n bezeichnet die Population des Zustandes. t kennzeichnet die Zeitachse und $t - t_0$ die Verzögerungszeit zwischen Abfrage- und Anregeimpuls. t_0 ist der sogenannte zeitliche Nullpunkt. Die Funktion

$$g(t) = c \cdot \exp\left(-\frac{4 \ln(2)}{w_{\text{pump}}^2}(t - t_0)^2\right) \quad (5.2)$$

beschreibt die Anregung der Population über einen gaußförmigen Impuls. w_{pump} ist die zeitliche Halbwertsbreite des Anregeimpulses. c stellt einen Skalierungsfaktor dar. Durch Lösen von Gl. 5.1 wird $n(t)$ bestimmt. Anschließend muss noch der Tatsache Rechnung getragen werden, dass im Experiment die Population mit einem endlich breiten Abfrageimpuls emittiert wird. Man misst also nicht direkt $n(t)$ sondern die Faltung von $n(t)$ mit einem gaußförmigen Abfrageimpuls der Halbwertsbreite w_{probe} . w_{probe} kann ebenso wie w_{pump} durch einen Autokorrelator experimentell bestimmt werden. Nach der Faltung wird die gewonnene Kurve an die experimentellen Daten angepasst, um τ , t_0 und c zu extrahieren. Für gewöhnlich ist man an der Dynamik des Zustandes und somit an τ interessiert. t_0 und τ können unter Umständen jedoch stark korreliert sein. In diesen Fällen kann eine unabhängige Bestimmung des zeitlichen Nullpunktes t_0 die Bestimmungsgenauigkeit von τ deutlich erhöhen. Dies soll im Folgenden kurz an einem berechneten Beispiel verdeutlicht werden, bevor auf die experimentelle Umsetzung der unabhängigen Bestimmung des zeitlichen Nullpunktes eingegangen wird.

Abb. 5.3 zeigt die mit dem Abfrageimpuls gefaltete Lösung der Gleichung 5.1 aufgetragen gegen die Zeitachse t für verschiedene Paare (τ, t_0) . Für die Halbwertsbreiten des Abfrage- und Anregeimpulses wurden mit $w_{\text{probe}} = 120$ fs sowie $w_{\text{pump}} = 240$ fs für das OPO-Lasersystem typische Werte gewählt. In grün ist eine Lösung mit der Lebensdauer $\tau = 30$ fs und einem zeitlichen Nullpunkt $t_0 = 0$ fs gezeigt. Diese Transiente

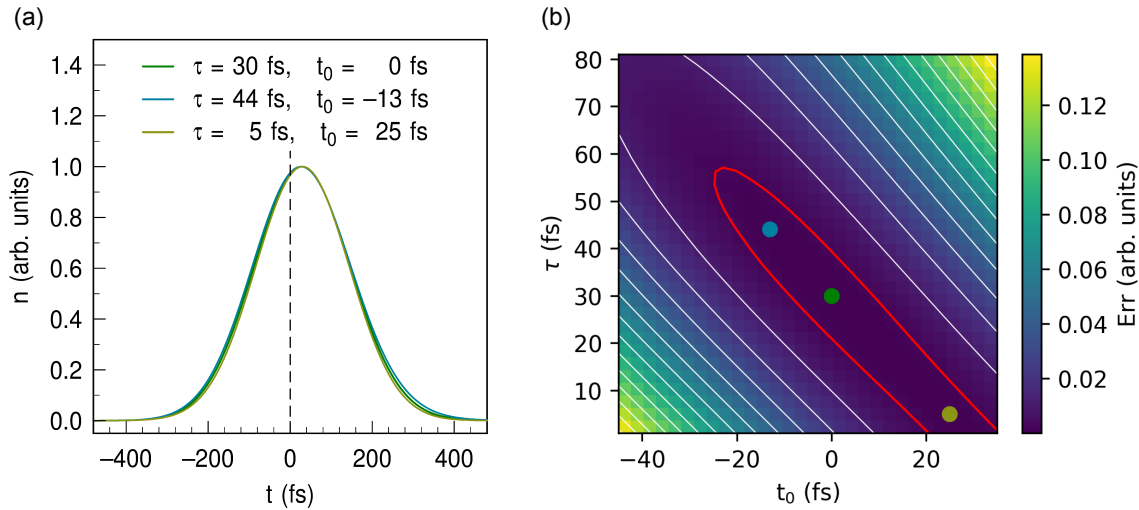


Abb. 5.3: Korrelation des zeitlichen Nullpunkts t_0 und der Lebensdauer τ . (a) Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichung 5.1 zur Beschreibung der Messung eines Zustandes mit einer Lebensdauer. Die Impulsbreiten des Anrege- und Abfrageimpulses belaufen sich auf $w_{\text{pump}} = 240$ fs sowie $w_{\text{probe}} = 120$ fs. Es sind drei Kurven für jeweils drei verschiedene (τ, t_0) gezeigt. Für alle gilt $\tau \ll w_{\text{pump}}$ bzw. $\tau \ll w_{\text{probe}}$. Die grüne Kurve mit $(\tau = 30$ fs, $t_0 = 0$ fs) dient als Referenzkurve für (b). (b) Quadratische Abweichung Err zwischen Referenzkurve und weiteren Lösungen für unterschiedliche (τ, t_0) . Die Parameter der in (a) gezeigten Kurven werden durch gleichfarbige Punkte markiert. Eine Isolinie mit $Err = 0.002$ ist rot eingezeichnet. Err weist eine in τ und t nahezu lineare Mulde auf, d.h. τ und t sind im gezeigten Bereich korreliert und können nur erschwert in einer Anpassung gemeinsam gewonnen werden.

soll in den nachfolgenden Vergleichen als Referenz dienen, d.h. es wird angenommen, dass die zu Grunde liegende Dynamik des betrachteten Zustandes durch $\tau = 30$ fs und $t_0 = 0$ fs exakt beschrieben wird. Zusätzlich gezeigt sind noch zwei Lösungen für $(\tau = 44$ fs, $t_0 = -13$ fs) und $(\tau = 5$ fs, $t_0 = 25$ fs). Obwohl die (τ, t_0) dieser Kurven und der Referenz deutlich voneinander abweichen, lassen sich in der gezeigten Skalierung nahezu keine Abweichungen erkennen. Der Grund ist die im Vergleich zur Lebensdauer große Halbwertsbreite der Anrege- und Abfrageimpulse. Quantifiziert werden Abweichungen durch einen Optimierungsalgorithmus zur Bestimmung der Parameter im Allgemeinen über die quadratische Abweichung zwischen vorgeschlagener Lösung und den Messwerten, d.h. in diesem Fall der Referenzkurve.

Die quadratische Abweichung Err der Lösungen von der Referenzkurve ist in Abhängigkeit der Parameter (τ, t_0) in Abb. 5.3 (b) aufgetragen. Err ist in dieser Darstellung auf den quadratischen Flächeninhalt der Referenzkurve normiert, d.h. $Err = 1$ ergibt sich als quadratische Abweichung der Referenzkurve zu einer Lösung mit $n(t) = 0$. Ein grüner Punkt markiert die Parameter der Referenzkurve. Ein blauer sowie gelber Punkt zeigen die Parameter der zwei weiteren, gleich eingefärbten Kurven aus Abb. 5.3 (a) an. Err weist in Abhängigkeit von (τ, t_0) eine Mulde auf, die nahezu

linear in τ und t verläuft. Das bedeutet τ und t sind korreliert und eine unabhängige Bestimmung beider Werte erschwert.

Bei der Anpassung einer Kurve an reale Messdaten begrenzen die Qualität und das Rauschen der Daten das minimale *Err*-Gebiet, auf welches optimiert werden kann. Beispielhaft soll als bestmögliches Ergebnis der Anpassung ein Bereich mit $Err < 0.002$, der durch die rote Isolinie bei $Err = 0.002$ in Abb. 5.3 (a) visualisiert wird, betrachtet werden. Alle Parameter in diesem Bereich erfüllen die Bedingung $Err < 0.002$ und sind im Sinne des Algorithmus Lösungen der Anpassung. Unter diesen Bedingungen lässt sich für das gesuchte τ durch die Anpassung folglich nur sagen, dass sich τ im Bereich von ca. 0–60 fs befindet. Das bedeutet insbesondere, dass der Fall einer verschwindenden Lebensdauer $\tau \rightarrow 0$ fs nicht ausgeschlossen werden kann. Abhängig von der Bedeutung von τ kann dies die Interpretation der Dynamik jedoch grundlegend ändern. Dies gilt unter anderem für Transferprozesse, die in Kapitel 6 diskutiert werden. Ist jedoch $t_0 = 0$ fs unabhängig vor der Anpassung bekannt, schränkt sich der Lösungsbereich des Algorithmus für τ auf 20–40 fs ein. Dieser Bereich umfasst nur noch ein Drittel des vorherigen Bereichs von 0–60 fs und schließt $\tau \rightarrow 0$ fs explizit aus.

Methode zur Bestimmung des Zeitnullpunktes

Folglich kann die zeitliche Auflösung eines Anrege-Abfrage-Experiments trotz konstanter zeitlicher Laserimpulsbreiten deutlich erhöht werden, falls eine unabhängige Methode zur exakten Ermittlung des Nullpunkts konstruiert werden kann. In diesem Fall hängt die Bestimmung der Transfer- und Lebenszeiten nicht mehr allein von der Form der gemessenen Transienten sondern auch von deren zeitlichen Versatz zum Nullpunkt ab. Hierfür eignet sich bei sauberen Oberflächen z.B. der nicht-resonante 2PPE-Prozess aus dem besetzten Shockley-Oberflächenzustand [109]. Dieser steht bei adsorbatbedeckten Oberflächen nicht mehr zur Verfügung. Eine Alternative, um weiterhin während der Messungen den zeitlichen Nullpunkt simultan bestimmen zu können, ergibt sich über den ersten Bildpotentialzustand $n = 1$. Dieser tritt auch in den organischen Schichtsystemen auf und seine Dynamik lässt sich gut beschreiben. Der $n = 1$ von 1 ML TiOPc auf Ag(111) ist exemplarisch in Abbildung 5.1 gezeigt. Es handelt sich um einen unbesetzten Zustand ca. 1.1 eV unter der Vakuumenergie, welcher durch den UV-Impuls bevölkert und durch den sichtbaren Impuls ausgelesen wird.

Der Grenzflächenzustand für 1 ML und 2 ML TiOPc auf Ag(111) erfordert durch seine Nähe zur Fermi-Energie eine angepasste Wahl der UV-Photonenenergie, damit der Zustand deutlich vom durch Ein-Photonen-Prozesse verursachten Untergrund differenziert werden kann. Der $n = 1$ Bildladungszustand tritt hingegen bei höheren kinetischen Energien auf und kann daher über einen breiten Bereich an Photonenenergien vermessen werden. Dieser Umstand ermöglicht den Einsatz des Tsunami-Lasersystems

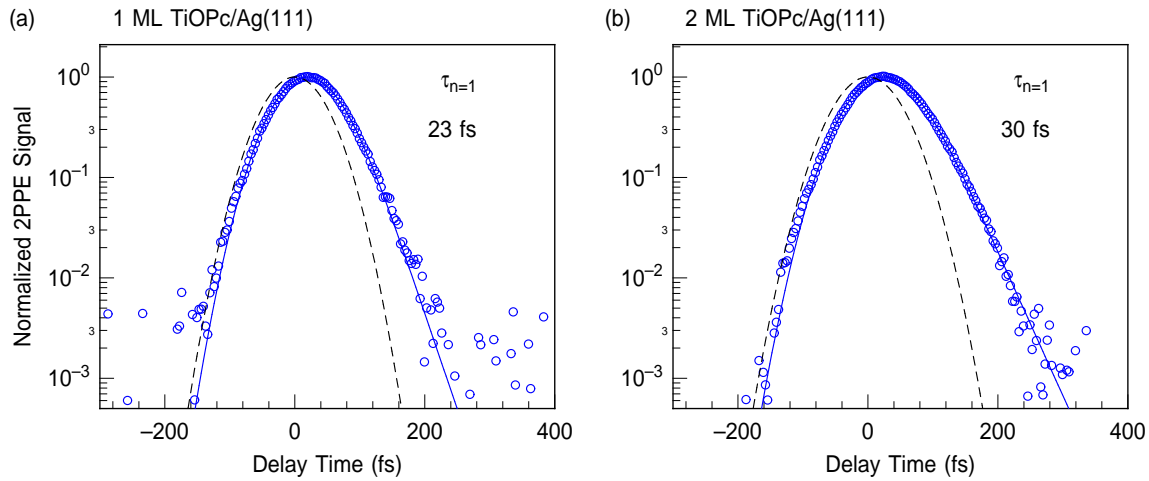


Abb. 5.4: Zeitaufgelöste 2PPE des ersten Bildpotentialzustands ($n = 1$) bei $T = 90$ K für (a) 1 ML TiOPc und (b) 2 ML TiOPc auf Ag(111) gemessen mit dem Tsunami-Lasersystem ($h\nu_1 = 4.65$ eV, $h\nu_2 = 3.11$ eV). Punkte geben die Messdaten wieder. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus der Anpassungen an ein Ratengleichungsmodell mit den angegebenen Lebensdauern. Die gestrichelte Linie zeigt die aus der Anpassung gewonnene Kreuzkorrelation aus Abfrage- und Anregeimpuls.

mit seiner begrenzten energetischen Durchstimmbareit aber überlegenen Zeitauflösung, um die Lebensdauer des $n = 1$ Zustands zu vermessen. Folglich kann in Messungen mit dem Tsunami-Lasersystem die Lebensdauer möglichst genau bestimmt werden. Anschließend wird mittels des OPO-Lasersystems sowohl der $n = 1$ als auch der IS simultan vermessen. Die OPO-Messung des $n = 1$ legt zusammen mit der in den Tsunami-Messungen gewonnenen Lebensdauer den zeitlichen Nullpunkt für die Auswertung des Grenzflächenzustandes fest. Abbildung 5.4 zeigt mit dem Tsunami-Lasersystem aufgenommene zeitaufgelöste 2PPE-Daten zur Bestimmung der $n = 1$ Lebensdauern von 1 ML und 2 ML TiOPc auf Ag(111). Die durch Anpassung der Kurven gemäß Gleichung 5.1 erhaltene Lebensdauer beträgt 23 fs für 1 ML und 30 fs für 2 ML TiOPc.

Die minimal erreichbaren Impulsbreiten des im OPO generierten, sichtbaren Laserlichts sind viel höher als die eben bestimmten Lebensdauern und hängen stark von der gewählten Wellenlänge der Fundamentalen, d.h. der eingestellten UV-Energie, und der gewünschten sichtbaren Wellenlänge ab. Sie liegen in einem Bereich zwischen 150 fs und 242 fs. Die Messungen für 1 und 2 ML TiOPc mittels OPO-Lasersystem sind in Abbildung 5.5 exemplarisch aufgeführt. Die Halbwertsbreiten der Laserimpulse sind deutlich länger als die ca. 70 fs langen Impulse des Tsunami-Lasersystems. Dies rechtfertigt die Verwendung der mit dem Tsunami-System bestimmten Lebensdauern. Sie dienen als Grundlage zur Bestimmung des Nullpunkts in den OPO-Messungen, wie in Abbildung 5.5 dargestellt. Man erhält somit für alle zeitaufgelösten Messungen des Grenzflächenzustandes unabhängig bestimmte Kreuzkorrelationen, d.h. Zeitnullpunkt-

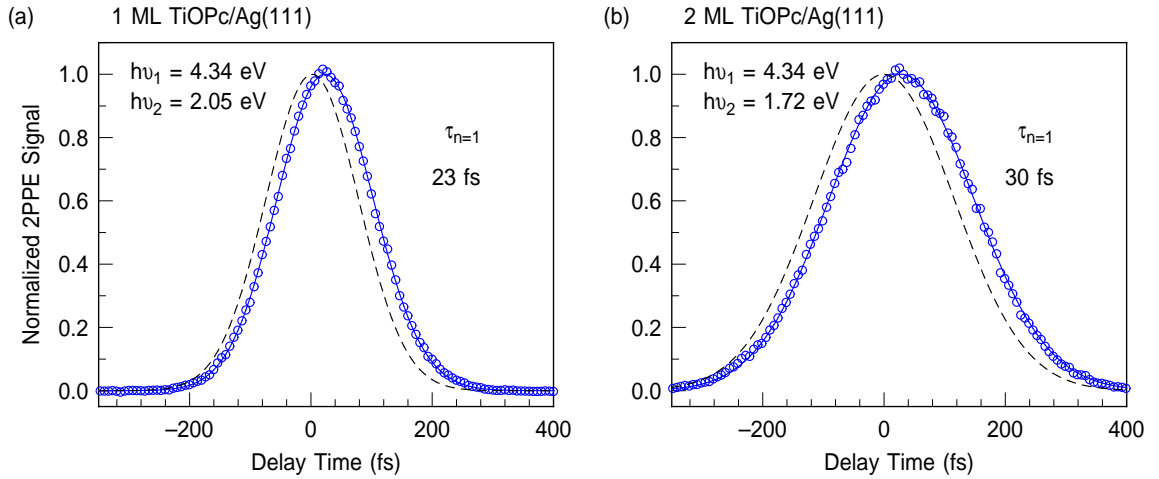


Abb. 5.5: Zeitaufgelöste 2PPE des ersten Bildpotentialzustands ($n = 1$) bei $T = 90$ K für (a) 1 ML TiOPc und (b) 2 ML TiOPc auf Ag(111) gemessen mit dem OPO-Lasersystem. Punkte geben die Messdaten wieder. Die unterschiedlichen Breiten resultieren aus unterschiedlichen Impulsbreiten des OPO-Laserimpulses von (a) 146 fs und (b) 242 fs. Die durchgezogene Linie ergibt sich durch Anpassung an ein Ratengleichungsmodell unter Zugrundelegen der vom Tsunami-System erhaltenen Lebensdauern gemäß Abb. 5.4. Die gestrichelte Linie resultiert aus der Anpassung und zeigt die gewonnene Kreuzkorrelation aus Abfrage- und Anregimpuls. Diese definiert den zeitlichen Nullpunkt für die weitere Betrachtung der Transienten des Grenzflächenzustandes.

te, über die Betrachtung des $n = 1$ Bildpotentialzustandes.

5.2.2 Dynamik des Grenzflächenzustandes

Abb. 5.6 (a) zeigt zeitaufgelöste Messungen des Grenzflächenzustandes von 1 ML TiOPc auf Ag(111). Der verwendete sichtbare Laserimpuls besitzt eine Halbwertsbreite von 146 fs bei einer Energie von $h\nu_2 = 2.05$ eV. Der eingesetzte UV-Impuls verfügt bei einer Energie von $h\nu_1 = 4.33$ eV über eine Breite von 105 fs. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wird der Nullpunkt über die Messung des ersten Bildpotentialzustandes festgelegt. Ein Ratengleichungsmodell, dem ein einfacher Zerfall einer Population mit einer Lebensdauer zu Grunde liegt, erlaubt keine zufriedenstellende Anpassung an diese Daten. Wie in Abbildung 5.1 erkennbar ist, befindet sich im 2PPE Spektrum unter dem Signal des Grenzflächenzustandes für 1 ML TiOPc ein deutlicher Untergrund. Diese niederenergetischen Elektronen können sowohl aus gestreuten Sekundärelektronen, Ein-Photonen-Prozessen sowie Mehr-Photonen-Prozessen aus besetzten Zuständen entstehen. Die beste Anpassung erfolgt für den vorliegenden Fall von 1 ML TiOPc/Ag(111) unter der Annahme, dass Mehr-Photonen-Prozessen aus besetzten Zuständen die dominierenden Beiträge zum Untergrund liefern. Dieser Untergrund wird in der Anpassung als eine weitere unabhängige Komponente berücksichtigt, welche entsprechend ihres Ursprungs aus besetzten Zuständen keine Lebensdauer

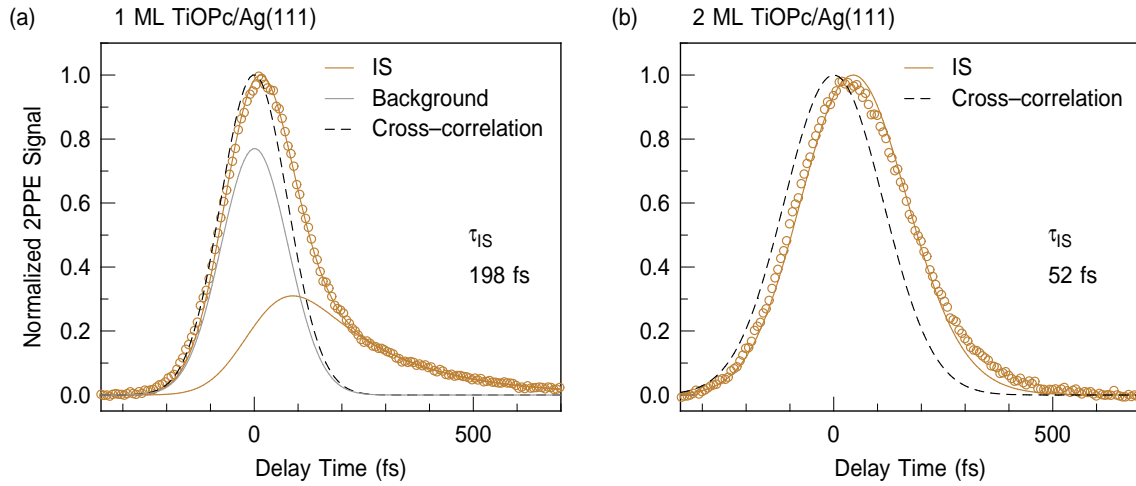


Abb. 5.6: Zeitaufgelöste 2PPE des Grenzflächenzustandes bei $T = 90$ K für (a) 1 ML TiOPc und (b) 2 ML TiOPc auf Ag(111) gemessen mit dem OPO-Lasersystem. Punkte geben die Messdaten wieder. Die gestrichelte Linie zeigt die aus der Messung des ersten Bildpotentialzustandes gewonnene Kreuzkorrelation aus Abfrage- und Anregimpuls. (a) Die Halbwertsbreite des sichtbaren Laserimpulses beträgt 146 fs. Die Untergrundkomponente ist grau und die IS-Komponente ist farbig dargestellt. Es ergibt sich eine Lebensdauer des Grenzflächenzustandes von 198 fs. (b) Es sind Messungen an 2 ML TiOPc/Ag(111) mit einer Halbwertsbreite des Anregelaserimpulses von 242 fs gezeigt, da diese im nachfolgenden Kapitel zum Einsatz kommen werden. Durchgeführte Messungen mit einer Halbwertsbreite von 146 fs führen jedoch zur gleichen bestimmten Lebensdauer des Grenzflächenzustandes von 52 fs.

besitzt. Eine Anpassung an dieses Modell liefert eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten über die in Abbildung 5.6 (a) dargestellten zwei Komponenten für den Grenzflächenzustand und den Untergrund. Es ergibt sich eine Lebensdauer der Population des Grenzflächenzustandes von 198 fs bei einer Substrattemperatur von 90 K.

Im Nachfolgenden erfolgt ein Vergleich dieses Wertes mit bereits aus der Literatur bekannten Lebensdauern von Grenzflächenzuständen verschiedener molekularer Systeme auf Ag(111). Die Lebensdauer des IS für 1 ML TiOPc übertrifft deutlich die für PTCDA (26 fs) und NTCDA (43 fs) bei 90 K gemessenen Lebensdauern [44]. Dies ist eine Folge der starken Abhängigkeit der Lebensdauer von der energetischen Position des Grenzflächenzustandes, d.h. des mit steigender Energie ansteigenden Phasenraums, der für einen Zerfall zur Verfügung steht [44, 62]. Die Grenzflächenzustände von PTCDA und NTCDA liegen bei Energien von 0.57 eV sowie 0.38 eV über der Fermi-Energie [44]. Wie zuvor gezeigt, tritt der TiOPc Grenzflächenzustand bei einer geringeren Energie von $E - E_F = 0.23$ eV auf. Entsprechend erwartet man in diesem System eine gegenüber PTCDA und NTCDA erhöhte Lebensdauer auf Grund des verringerten Phasenraums zur Streuung der Elektronen. Ein Grenzflächenzustand mit vergleichbarer Energie von (0.23 ± 0.03) eV wurde in der Literatur für H₂Pc auf

Ag(111) beschrieben. Die zugehörige Lebensdauer bei 125 K wurde zu (208 ± 18) fs bestimmt und der Unterschied zu PTCDA mit einer Verringerung des Phasenraums erklärt [26]. Insgesamt folgt hieraus, dass die bestimmte Lebensdauer des Grenzflächenzustandes von 1 ML TiOPc auf Ag(111) in Übereinstimmung mit den bisherigen in der Literatur bekannten Lebensdauern vergleichbarer Systeme steht.

Zeitaufgelöste Messungen des Grenzflächenzustandes von 2 ML TiOPc auf Ag(111) sind in Abb. 5.6 (b) dargestellt. Die Impulsbreiten und Energien des sichtbaren sowie des UV-Laserimpulses betragen 242 fs bei 2.05 eV sowie 109 fs bei 4.34 eV. Der Nullpunkt wird durch die Messung des ersten Bildpotentialzustandes bestimmt. Eine Anpassung mittels eines Ratengleichungsmodells bestehend aus einer Population mit einem Zerfallskanal liefert eine Lebensdauer des Grenzflächenzustandes von 52 fs. Die auf diese Weise erhaltene Anpassungskurve wird in Abb. 5.6 (b) mit den Messdaten verglichen. Ordnet man die bestimmte Lebensdauer in den Kontext der bereits zuvor aufgeführten Literaturwerte ein, so zeigt sich der erwartete Zusammenhang zwischen Lebensdauer und energetischer Position, d.h. zur Verfügung stehendem Phasenraum für den Zerfall. Die gemessene Lebensdauer des Grenzflächenzustandes von 2 ML TiOPc ist länger als die Lebensdauer des IS von PTCDA (26 fs) sowie NTCDA (43 fs) und kürzer als die des IS von 1 ML TiOPc (198 fs). Vergleicht man die energetischen Positionen der jeweiligen Grenzflächenzustände, so entsprechen diese Beobachtungen den Erwartungen gemäß des Phasenraum-Arguments. Die Energie des Grenzflächenzustandes von 2 ML TiOPc (0.33 eV) ist geringer als die von PTCDA (0.57 eV) und NTCDA (0.38 eV), aber übertrifft die von 1 ML TiOPc (0.23 eV).

Zusammenfassend konnten die Lebensdauern der Grenzflächenzustände für die Systeme 1 ML TiOPc sowie 2 ML TiOPc auf Ag(111) bestimmt werden. Diese konnten widerspruchsfrei in die Systematik, die sich aus früheren Messungen an Grenzflächenzuständen auf Ag(111) mit verschiedenen molekularen Systemen ergibt, eingeordnet werden. Im nachfolgenden Kapitel werden Elektronendynamiken, in denen Grenzflächenzustände eine entscheidende Rolle spielen, in komplexeren Systemen für verschiedene Anregungsbedingungen untersucht. 2 ML TiOPc auf Ag(111) dient als Substrat in diesen Untersuchungen. Folglich wird die in diesem Abschnitt bestimmte Lebensdauer des Grenzflächenzustandes von 2 ML TiOPc auf Ag(111) in der Auswertung des nächsten Kapitels verwendet werden.

Kapitel 6

Vom Grenzflächenzustand vermittelte Ladungsträgerdynamiken

Im vorangegangenen Kapitel wurde der Grenzflächenzustand von 2 ML TiOPc auf Ag(111) beschrieben und die Lebensdauer von Elektronen in diesem Zustand charakterisiert. Aus früheren Messungen am PTCDA/Ag(111)-Grenzflächenzustand ergeben sich vielfältige experimentelle Hinweise auf eine vom PTCDA/Ag-Grenzflächenzustand maßgeblich beeinflusste Ladungsträgerdynamik in den molekularen Schichten in der Nähe der Metall/Organik-Grenzfläche. So zeigt sich unter anderem in 2PPE und zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen an PTCDA auf Ag(111) und auf Au(111) bei einer systematischen Variation der Schichtdicken des PTCDA ein starker Einfluss des Substrats auf die Dynamik in dünnen Schichten. Der Vergleich mit PTCDA auf Au(111) deutet hierbei auf einen Beitrag des PTCDA/Ag(111) Grenzflächenzustandes hin [30, 79]. Zusätzlich weisen 2PPE-Messungen der Population des Grenzflächenzustandes an 2 ML PTCDA auf Ag(111) für unterschiedliche Anregungsbedingungen auf einen unmittelbaren Transferkanal aus dem Molekül über den Grenzflächenzustand in den Metallfestkörper hin [52]. Die Betrachtung der Population des Grenzflächenzustandes mit 2PPE unter unterschiedlichen Anregungsbedingungen ermöglicht entsprechende Transferkanäle direkt zu untersuchen und zugehörige Transferzeiten direkt zu bestimmen. Dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit aus diesen Gründen weiterverfolgt, auf neue Systeme übertragen und systematisch ausgebaut werden. Diese neuen Systeme fußen auf dem vorgestellten 2 ML TiOPc Grenzflächenzustand. Das Kapitel beginnt mit einer weiteren Ausführung und Motivation des experimentellen Ansatzes sowie der ausgewählten Modellsysteme. Die Systematik der vorliegenden Studie wird dort im Detail vorgestellt und erläutert. Anschließend folgen Abschnitte, die die experimentellen Ergebnisse in den untersuchten Modellsystemen aufführen und diskutieren. Am Ende des Kapitels werden die im konzeptionellen Abschnitt aufgestellten systematischen Fragestellungen zusammenfassend beantwortet.

6.1 Motivation und Konzeption der Studie

In der durchgeführten Studie soll explizit der Einfluss des Grenzflächenzustandes auf die Dynamik an Metall/Organik Grenzflächen extrahiert und isoliert betrachtet werden. 2PPE bietet für diesen Fall auf Grund der Kombination von Energie- und Zeitauflösung die nötige Selektivität ergänzt durch die Möglichkeit auch komplexen Dynamiken direkt folgen zu können. Die Besonderheit und der praxisrelevante Beitrag dieses Ansatzes kann durch einen Vergleich mit in vielen Fällen durchgeführten Messungen der Leitfähigkeit für z.B. molekularelektronische Bauteile [12] verdeutlicht werden. Für molekularelektronische Bauteile in der Größeneinheit einzelner Moleküle erwartet man eine Vielzahl potentieller Anwendungsmöglichkeiten [111–114]. Die Ladungsträgerdynamik zwischen Molekül und Metall spielt eine entscheidende Rolle für die Funktionsweise dieser Elektroniken und wird oftmals über Tunnelspektroskopie an mechanisch kontrollierten Bruchkontakten in Form der Leitfähigkeit indirekt gemessen [13, 115, 116]. Die Auswertung der Leitfähigkeit in Bezug auf ihren mikroskopischen Ursprung in den Ladungsträgerdynamiken erfordert Transportmodelle [117, 118], welche jedoch bei einer Vielzahl von beitragenden oder grenzflächeninduzierten Kanälen an ihre Grenzen stoßen können. In diesen Fällen ergibt sich der Wunsch nach einer separierten, direkten und weiterführenden Betrachtung der Dynamik der einzelnen Kanäle [119]. 2PPE kann durch die zuvor aufgeführten Stärken hierzu einen Beitrag leisten. Dies wird am Beispiel des direkt untersuchten Transfers über den Grenzflächenzustand in der nachfolgenden Studie verdeutlicht werden. Darüber hinaus handelt es sich bei der untersuchten Klasse von Grenzflächenzuständen um ein generelles Phänomen, das in einer Vielzahl von Systemen auftreten [17, 26, 27, 50, 51] und dort die Leitfähigkeit beeinflussen könnte.

Abb. 6.1 (a) und (b) veranschaulichen das experimentelle Grundprinzip der durchgeführten Studie. Exzitonen in wohldefinierten organischen Lagen auf einem Silber (111) Substrat werden selektiv optisch angeregt. Gleichzeitig wird die Population des Grenzflächenzustandes mittels 2PPE zeitaufgelöst, in einem Anrege-Abfrage Schema, überwacht (vgl. Abb. 6.1 (b)). Exzitonische Niveaus oder LUMO liefern bei den eingesetzten Photonenenergien des Abfrageimpulses $\hbar\omega_{UV} \sim 4.5 \text{ eV} \ll 15 \text{ eV}$ auf Grund verschwindender Übergangsmatrixelemente keine Photoemissionssignale [120]. Für die anregungsabhängige Untersuchung des Grenzflächenzustandes ist dies ein Vorteil. Andernfalls käme es auf Grund ihrer vergleichbaren energetischen Positionen zum Überlappen der Photoemissionssignale des Exzitons bzw. LUMOs mit dem Signal des Grenzflächenzustandes.

Tritt ein Ladungstransfer von Elektronen aus den angeregten Molekülschichten in den Grenzflächenzustand und von dort in den Metallfestkörper auf, so wird dieser direkt zeitaufgelöst beobachtet und erlaubt eine direkte Bestimmung der zugehörigen Transferzeiten. Für die Effizienz eines solchen Transfers kann auf Grund der skizzierten Form der Wellenfunktion des Grenzflächenzustandes eine starke Abhängigkeit

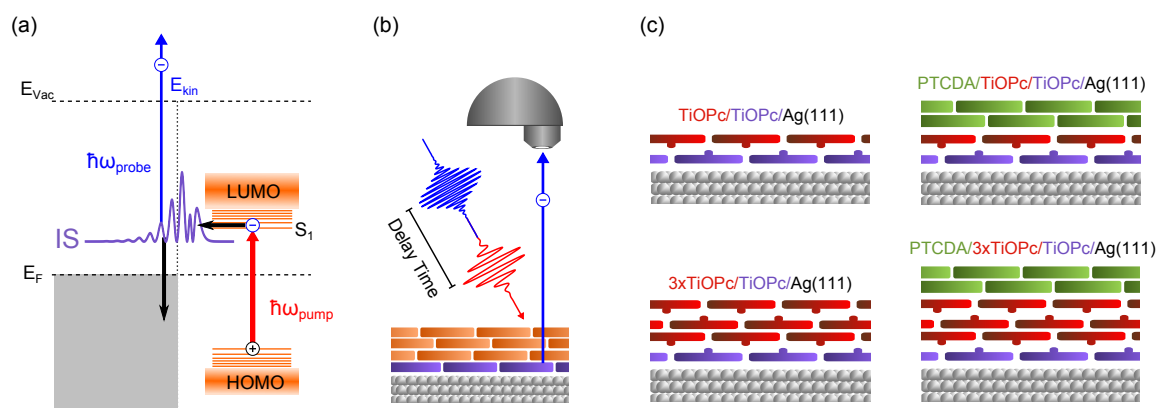


Abb. 6.1: Schematische Darstellung des der Studie zu Grunde liegenden experimentellen Konzepts und der untersuchten Modellsysteme. (a) Exzitonen in wohlgeordneten Molekülschichten werden selektiv optisch angeregt. Die Population des Grenzflächenzustandes wird über Photoemission in der 2PPE zeitaufgelöst überwacht. Einem möglichen Transfer von angeregten Elektronen aus den molekularen Lagen über den Grenzflächenzustand in den Silberfestkörper kann in diesem Schema zeitaufgelöst gefolgt werden. (b) Die Zeitauflösung erfolgt im Anrege-Abfrage Schema der 2PPE mit durchstimmbarem Anregimpuls bei unabhängig wählbarer UV-Energie. (c) Schematische Darstellung der in der Studie ausgewählten Modellsysteme basierend auf TiOPc kombiniert mit PTCDA.

vom Molekül-Metall-Abstand erwartet werden. Die Anordnung der energetischen Niveaus der beteiligten Moleküle relativ zum Grenzflächenzustand stellt ein weiterer potentiell bedeutender Faktor dar. Um die unterschiedlichen Faktoren systematisch zu untersuchen, werden verschiedene Modellsysteme ausgewählt.

Diese Modellsysteme sind in Abb. 6.1 (c) schematisch dargestellt. Da die unterste Monolage von TiOPc auf Ag(111) ein teilweise gefülltes LUMO aufweist und optisch entsprechend nicht mehr angeregt werden kann, beginnt die Studie mit dem System 2 ML TiOPc auf Ag(111). Hierauf folgt das Heterosystem bestehend aus 2 ML PTCDA auf 2 ML TiOPc auf Ag(111). Die Bilage PTCDA hat hierbei gegenüber der Monolage den Vorteil, dass sie ein größeres Signal liefert und das Heterosystem auf Grund der gleichen Anzahl an Lagen direkt mit 4 ML TiOPc/Ag(111) verglichen werden kann. Dieses PTCDA/TiOPc-Heterosystem beinhaltet zwei Molekülspezies mit unterschiedlich zueinander und zum Substrat angeordneten Energieniveaus. TiOPc, als Phthalocyanin, stellt ein typisches Donormolekül [121] und PTCDA, als Perylen-Derivat, ein typisches Akzeptormolekül [1, 14] dar. Überdies weisen beide spektral deutlich voneinander getrennte optische Anregungsenergien im Bereich von ca. 1.7 eV bis 1.8 eV für das Singulett-Exziton des TiOPc [33, 34] sowie ca. 2.1 eV bis 2.3 eV für das Singulett-Exziton des PTCDA [33] auf. Dies erlaubt in der vorliegenden Studie eine selektive Anregung der Moleküle und folglich eine gezielte Untersuchung des Ladungstransfers. Darüber hinaus kann der Einfluss des Grenzflächenzustandes in heteromolekularen Donor-Akzeptor Systemen erforscht werden. Solche Systeme un-

terscheiden sich insbesondere durch die, für die Ladungstrennung und Funktionsweise in organischen Solarzellen entscheidende, Donor/Akzeptor-Grenzfläche [122, 123] von Systemen bestehend aus nur einer Molekülsorte. Die Abstandsabhängigkeiten eines, den Grenzflächenzustand einbeziehenden, Transfers werden über einen Vergleich mit Messungen an den Systemen 4 ML TiOPc und 2 ML PTCDA auf 4 ML TiOPc auf Ag(111) studiert.

Die nachfolgenden Abschnitte präsentieren nacheinander die Ergebnisse der 2PPE-Messungen an den in Abb. 6.1 (c) aufgeführten Modellsystemen. Hierbei kommt das in Abb. 6.1 (a) und (b) schematisch aufgezeigte experimentelle Vorgehen zum Einsatz. Der Einfluss der Molekülspezies, der Anordnung der Energieniveaus und des Molekül-Metall-Abstandes wird währenddessen herausgearbeitet und diskutiert. Alle im folgenden Kapitel gezeigten Messungen wurden bei einer Probentemperatur von 90 K aufgenommen.

6.2 2 ML TiOPc auf Ag(111)

Der Grenzflächenzustand von 2 ML TiOPc auf Ag(111) und seine Lebensdauer wurden bereits in Kapitel 5 vorgestellt. Abb. 6.2 (a) zeigt 2PPE-Spektren von 2 ML TiOPc auf Ag(111) für unterschiedliche Anregungsenergien im Bereich 1.7 eV bis 2.3 eV. *Pump Energy* bzw. Anregungsenergie bezeichnet hierbei die Energie der eingesetzten sichtbaren Impulse, welche im verwendeten experimentellen Aufbau unabhängig von der Energie des UV-Impulses gewählt werden können. Die diskriminierte 2PPE Intensität wird gegen die Energie bezogen auf E_F aufgetragen. Die Energieskala gilt hierbei für durch den UV-Impuls photoemittierte Elektronen, d.h. im gezeigten Beispiel für den markierten Grenzflächenzustand IS. Der ebenfalls bereits in Kapitel 5 eingeführte erste Bildpotentialzustand $n = 1$ sowie die weiteren höher liegenden Zustände, die vom sichtbaren Laserimpuls des OPO photoemittiert werden, schieben in dieser Auftragung entsprechend linear mit der Anregungsenergie.

Der Grenzflächenzustand von 2 ML TiOPc auf Ag(111) liegt bei einer Energie von ca. 0.33 eV. Betrachtet man die Intensität des Grenzflächenzustandes für verschiedene Anregungsenergien, so zeigt sich ein Maximum bei einer Anregungsenergie von ca. 1.75 eV. Die Intensität des ersten Bildpotentialzustandes wiederum zeigt keine Resonanz, deshalb kann eine Änderung der optischen Eigenschaften der Oberfläche durch die Bedeckung als Ursache für die Resonanz des Grenzflächenzustandes ausgeschlossen werden. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. 6.3 die maximalen Intensitäten der Zustände aus den 2PPE Spektren direkt gegen die zugehörigen Anregungsenergien aufgetragen. Abb. 6.3 (a) visualisiert die angesprochene Resonanz des Grenzflächenzustandes bei einer Anregungsenergie von ca. 1.75 eV. Auf dieses Maximum folgt eine abfallende Schulter im Bereich von ca. 1.8 eV bis 2.1 eV. Die Intensität des ersten Bildpotentialzustandes $n = 1$ ist in Abb. 6.3 (b) gegen die Anregungsenergie auf-

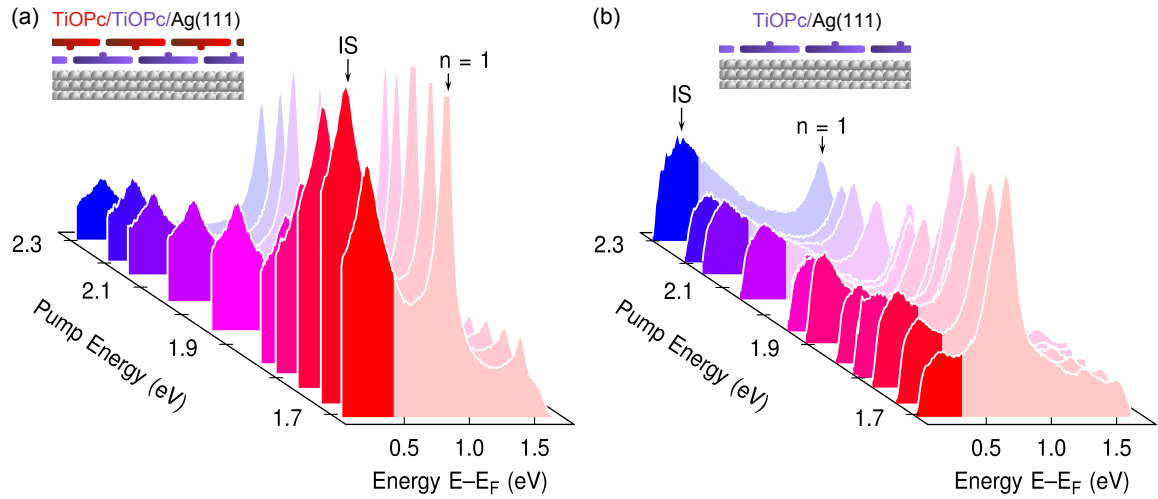


Abb. 6.2: 2PPE Spektren aufgetragen gegen $E-E_F$ für verschiedene Anregungsenergien (*Pump Energy*). Der jeweilige Grenzflächenzustand ist farblich hervorgehoben. (a) 2 ML TiOPc auf Ag(111). Der Grenzflächenzustand IS weist eine Resonanz für eine Anregungsenergie von ca. 1.75 eV auf. (b) 1 ML TiOPc auf Ag(111). Der Grenzflächenzustand zeigt keine systematische Abhängigkeit von der Anregungsenergie. In (a) und (b) beträgt die UV-Photonen-Energie 4.33 eV.

getragen. Die Intensität des Signals steigt für fallende Anregungsenergien an. Zum Vergleich ist in Abb. 6.3 (b) als rote Kurve zusätzlich der Verlauf der Intensität des Grenzflächenzustandes von 2 ML TiOPc aus Abb. 6.3 (a) aufgetragen. Der Vergleich verdeutlicht, dass die Resonanz um ca. 1.75 eV für den Bildpotentialzustand nicht auftritt. Gleichzeitig weist der Anstieg im Bereich von ca. 1.8 eV bis 2.1 eV für den Grenzflächenzustand und den Bildpotentialzustand eine vergleichbare Steigung auf. Hierbei handelt es sich jedoch um eine zufällige Koinzidenz. Den Anstiegen liegen unterschiedliche, voneinander unabhängige Ursachen zu Grunde. Dies lässt sich über einen Vergleich mit Messungen an 1 ML TiOPc auf Ag(111) aufzeigen.

Abb. 6.2 (b) zeigt 2PPE-Spektren von 1 ML TiOPc auf Ag(111) für variierende Anregungsenergien. Der Grenzflächenzustand von 1 ML TiOPc auf Ag(111) wird in Kapitel 5 vorgestellt und liegt bei einer Energie von ca. 0.23 eV über E_F . Betrachtet man die Intensität des Grenzflächenzustandes, so zeigt sich keine Resonanz und kein ansteigendes Verhalten mit der Anregungsenergie. Der erste Bildpotentialzustand schiebt, wie erwartet, mit der Anregungsenergie. Wie bereits für den $n = 1$ Bildpotentialzustand von 2 ML TiOPc auf Ag(111) in Abb. 6.2 (a) erwähnt, gilt die gewählte Energieskala nicht für diesen, durch den sichtbaren Impuls photoemittierten, Zustand. Die Höhe seines Signals steigt mit sinkender Anregungsenergie. Abbildung 6.3 zeigt, analog zu 2 ML TiOPc/Ag(111), die Intensitäten der 2PPE-Signale des Grenzflächenzustandes und des ersten Bildpotentialzustandes von 1 ML TiOPc/Ag(111) aufgetragen gegen die Anregungsenergien. Die Intensität des Grenzflächenzustandes von 1 ML TiOPc/Ag(111), aufgetragen in Abb. 6.3 (a), bleibt im Rahmen der Messungenau-

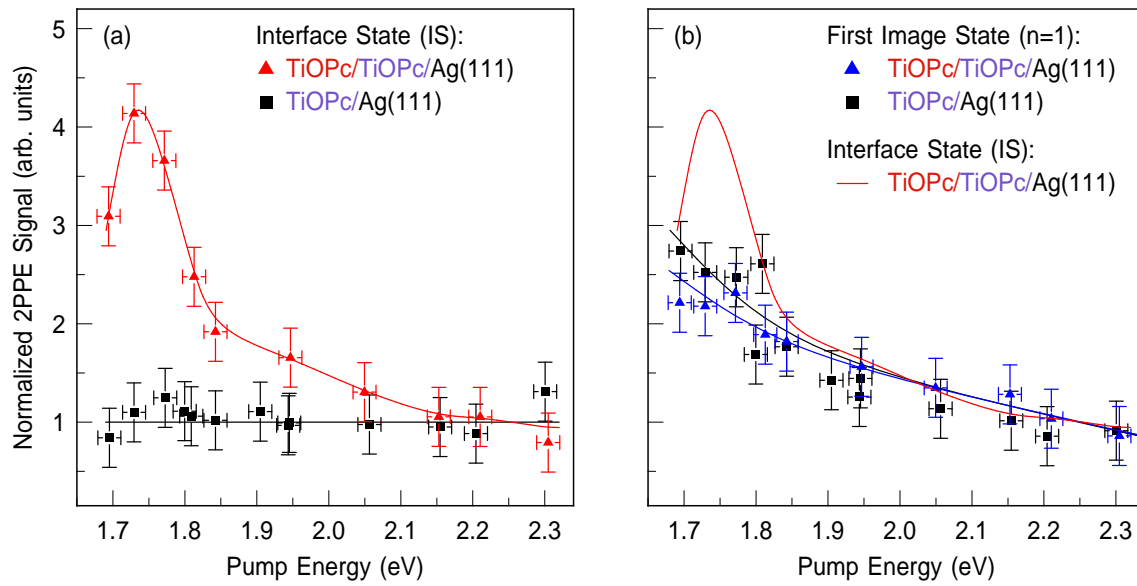


Abb. 6.3: (a) Intensität des Grenzflächenzustandes als Funktion der Anregungsenergie für die Systeme 2 ML und 1 ML TiOPc auf Ag(111). Symbole repräsentieren die Messwerte. Die Kurven dienen der Orientierung und verdeutlichen den Trend der Messwerte. Im Bilagen-System ist eine deutliche Resonanz erkennbar, welche für die optisch nicht anregbare Monolage nicht auftritt. (b) Vergleich der Intensität des $n = 1$ Bildpotentialzustandes für 2 ML und 1 ML TiOPc auf Ag(111). Das Signal steigt mit sinkender Anregungsenergie. Als rote Kurve ist zusätzlich die Abhängigkeit der Intensität des Grenzflächenzustandes im Bilagen-System eingezeichnet.

igkeit konstant. Sie weist weder die Resonanz im Bereich 1.75 eV noch den Anstieg im Bereich 1.8 eV bis 2.1 eV auf. Die Intensitätsabhängigkeit des Signals des ersten Bildpotentialzustandes von 1 ML TiOPc auf Ag(111) in Abb. 6.3 (b) folgt hingegen nahezu vollständig dem beobachteten Verlauf des Bilagen-Systems 2 ML TiOPc auf Ag(111). Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Anstieg der Signalthöhe des ersten Bildpotentialzustandes und der Anstieg des Grenzflächenzustandes von 2 ML TiOPc aus voneinander unabhängigen, unterschiedlichen Mechanismen resultieren.

Der erste Bildpotentialzustand wird über den UV-Impuls angeregt und durch den sichtbaren Impuls ausgelesen. Daraus folgt, dass eine Änderung der Energie des sichtbaren Impulses, die Anregungsbedingungen für den $n = 1$ und somit auch die Anzahl der angeregten Elektronen nicht ändert. Der beobachtete Anstieg des $n = 1$ Signals kann also nicht durch eine erhöhte Population hervorgerufen werden. Die Effizienz eines Photoemissionsprozesses hängt von den zugehörigen Übergangsmatrixelementen ab [120]. In den Übergangsmatrixelementen gehen sowohl der Ausgangs- als auch der Endzustand ein. Durch eine Variation der Energie des sichtbaren Impulses für den $n = 1$ im vorliegenden Experiment ändert sich der Endzustand und somit auch das Übergangsmatrixelement. Die vorgestellten Experimente demonstrieren demzufolge eine Zunahme des $n = 1$ Signals für niedrigere Energien des sichtbaren Impulses auf

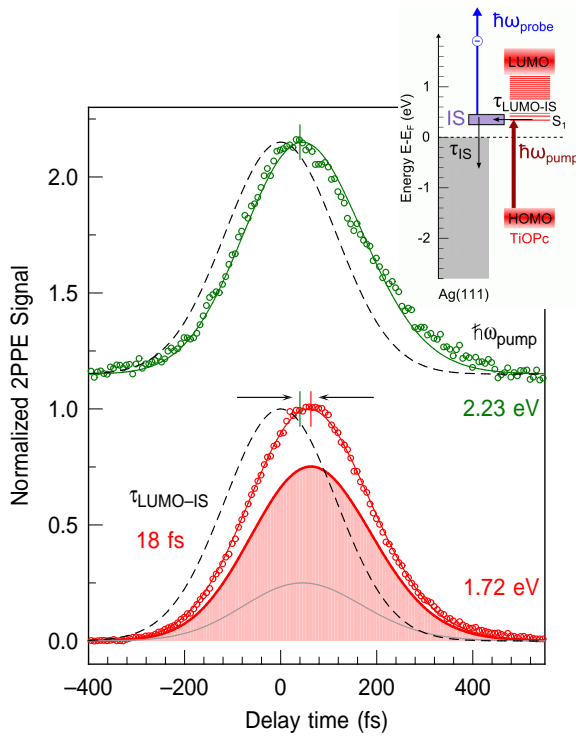


Abb. 6.4: Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen am Grenzflächenzustand von 2 ML TiOPc auf Ag(111) in der Resonanz ($\hbar\omega_{\text{pump}} = 1.72$ eV) und außerhalb der Resonanz ($\hbar\omega_{\text{pump}} = 2.23$ eV). Symbole repräsentieren die Messwerte. Aus der Verschiebung der Transienten ergibt sich über eine Anpassung mittels des Ratengleichungsmodells eine Transferzeit von (18 ± 9) fs für Elektronen aus der zweiten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand. Das gezeigte Schema visualisiert die erwartete Anordnung der Energieniveaus, das beobachtete Anregungs- und Transferschema sowie die beteiligten Zeitkonstanten des zur Beschreibung verwendeten Ratengleichungsmodells. LUMO und HOMO Positionen sind gemäß IPES- [102] und UPS-Messungen abgeschätzt.

Grund von ansteigenden Übergangsmatrixelementen.

Der Grenzflächenzustand wird über den UV-Impuls photoemittiert und durch den sichtbaren Impuls befüllt. Eine Zunahme des 2PPE-Signals vom Grenzflächenzustand kann, der vorherigen Argumentation folgend, somit nicht über eine Änderung der Übergangsmatrixelemente erklärt werden, sondern folgt direkt aus einer Erhöhung der Elektronenpopulation im Zustand. Vergleicht man die Energieabhängigkeit dieser Populationszunahme in Abb. 6.3 (a) mit Absorptionsspektren von TiOPc [33, 34], so lässt sich die beobachtete Resonanz der optischen Anregung von Singulett-Exzitonen in der zweiten TiOPc-Lage zuordnen. Folglich ist der in der Motivation in Abb. 6.1 (a) skizzierte Anregungsprozess realisiert und ein Transfer von Elektronen aus den molekularen Schichten in den Grenzflächenzustand wird in den anregungsabhängigen Spektren beobachtet. Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen können diesem Transfer direkt zeitabhängig folgen und ihn zeitlich quantifizieren. Entsprechende Messungen in der Resonanz bei einer Anregungsenergie von 1.72 eV und außerhalb der Resonanz bei 2.23 eV sind in Abb. 6.4 als farbige Symbole dargestellt. Der Zeitnullpunkt der gezeigten Transienten wird über die Bildpotentialzustände gemäß Abschnitt 5.2.1 bestimmt. Gestrichelte Linien zeigen die zugehörigen Kreuzkorrelationen. Der auf diese Weise unabhängig von der Anregungsenergie definierte Zeitnullpunkt erlaubt es, bereits kleinste Änderungen der Transienten des Grenzflächenzustandes für unterschiedliche Anregungsenergien zu detektieren. Der Abstand der Maxima der Transienten in und außerhalb der Resonanz wird in Abb. 6.4 visualisiert. Es zeigt sich, dass das Maximum der Transiente in der Resonanz zeitlich später auftritt als außerhalb der

Resonanz. Die Maxima ergeben sich aus den beteiligten Lebensdauern, Transferzeiten und Impulsbreiten. Da die Lebensdauer des Grenzflächenzustandes unverändert bleibt und die gleichen Impulsbreiten gewählt wurden, folgt das zu größeren Zeiten verschobene Maximum in Resonanz aus einem auftretenden Transfer, d.h. einer zusätzlichen Transferzeit, die die Elektronen aus den Molekülschichten benötigen, um in den Grenzflächenzustand zu gelangen.

Das in Abb. 6.4 gezeigte Schema skizziert den erwarteten Anregungs- und Transferprozess. Die energetische Position des IS entstammt den 2PPE-Messungen aus Abschnitt 5.1. Die HOMO-Energie wurde mittels UPS in Abschnitt 4.3 bestimmt. Die LUMO-Position wird aus IPES-Messungen an CuPc [102] abgeschätzt. 2PPE stellt hingegen im Falle der Bestimmung der LUMO-Energie keine Alternative zu IPES-Messungen dar, da für Photonenenergien $\hbar\omega_{\text{probe}} \lesssim 15$ eV auf Grund von Übergangsmatrixelementen keine effiziente Photoemission aus dem LUMO zu erwarten ist [120]. Die Photonenenergie $\hbar\omega_{\text{pump}}$ für resonante Anregung des Singulett-Exzitons (S_1) bestimmt die Länge des gezeichneten roten Anregungspfeils. S_1 wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit in der Darstellung auf die energetische Position des IS fixiert. Diese Art der Darstellung dient in Abschnitt 6.6 dem Vergleich der verschiedenen Transferprozesse der in den folgenden Abschnitten vorgestellten Systeme und wird dort ausführlich begründet.

Das Ratengleichungsmodell

$$\begin{aligned}\frac{dn_{\text{LUMO}}}{dt} &= g(I(t)) - \frac{1}{\tau_{\text{LUMO-IS}}} n_{\text{LUMO}} \\ \frac{dn_{\text{IS}}}{dt} &= g(I(t)) - \frac{1}{\tau_{\text{IS}}} n_{\text{IS}} + \alpha \frac{1}{\tau_{\text{LUMO-IS}}} n_{\text{LUMO}}\end{aligned}\quad (6.1)$$

wird im Folgenden eingesetzt, um die zugehörige Transferzeit aus der zweiten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand zu quantifizieren. n_{LUMO} beschreibt die Population der angeregten Singulett-Elektronen in der zweiten TiOPc-Lage. n_{IS} bezeichnet die Population der Elektronen im Grenzflächenzustand. $\tau_{\text{IS}} = 52$ fs ist die in Abschnitt 5.2.2 bestimmte Lebensdauer des Grenzflächenzustandes. Die zu bestimmende Transferzeit aus der zweiten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand wird über $\tau_{\text{LUMO-IS}}$ ausgedrückt. $g(I(t))$ beschreibt die der zeitabhängigen Intensität des Anregungsimpulses direkt folgende Ausgangsbesetzung der Zustände. Das Verhältnis zwischen resonantem Beitrag zur Population des Grenzflächenzustandes n_{IS} durch Transfer aus n_{LUMO} und direkter Füllung gemäß $g(I(t))$ wird über den Parameter α eingestellt. Gemäß Abb. 6.3 (a) erwartet man im Bereich der Resonanz bei der in Abb. 6.4 gewählten Anregungsenergie von 1.72 eV ein Verhältnis zwischen direkter Anregung und Befüllung des IS von ca. 1:3. Der Anpassungsvorgang optimiert α entsprechend, um dieses Verhältnis im Modell einzustellen. $\tau_{\text{LUMO-IS}}$ bildet den einzigen freien Parameter des Modells zur Anpassung an die experimentellen Daten. Die aus

dem Ratengleichungsmodell gewonnene zeitabhängige Population n_{IS} wird mit einem Gauß-Impuls, der die Breite des UV-Abfrageimpulses zugewiesen bekommt, gefaltet und die so gewonnene Transiente den experimentellen Daten angepasst.

Außerhalb der Resonanz bei einer Anregung von 2.23 eV lassen sich die Messwerte über einen einfachen Zerfall mit τ_{IS} beschreiben. Abb. 6.4 zeigt das Ergebnis als grüne durchgezogene Kurve. Innerhalb der Resonanz für 1.72 eV wird das beschriebene Ratengleichungsmodell eingesetzt. Das Resultat der Anpassung ist als rote durchgezogene Kurve hinter den Messwerten eingezeichnet und kann diese gut beschreiben. Die zwei beitragenden Komponenten der Population aus direkter Anregung und über Transfer aus der zweiten Lage sind hierbei zusätzlich gezeigt. Der direkte Beitrag hat gemäß Voraussetzung ungefähr ein Drittel der Höhe des Transferbeitrages und somit ein Viertel der Höhe des Gesamtsignals. Er ist als graue durchgezogene Linie gezeigt. Als rote Linie mit ausgefülltem Hintergrund erscheint die Transferkomponente. Die zugehörige extrahierte Transferzeit von angeregten Elektronen aus der zweiten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand beläuft sich auf (18 ± 9) fs. Eine weitere Einordnung und Diskussion dieses Wertes erfolgt in Abschnitt 6.6.

Zusammenfassend konnte in diesem Unterkapitel ein Transfer von Elektronen aus der zweiten TiOPc Lage in den Grenzflächenzustand von 2 ML TiOPc auf Ag(111) beobachtet werden. Dieser Transfer zeigt sich in einer Resonanz der Intensität des gemessenen 2PPE-Signals für den Grenzflächenzustand. Diese Resonanz entspricht der optischen Anregung von Singulett-Exzitonen in der zweiten TiOPc-Lage. Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen konnten den Transferprozess direkt zeitlich aufgelöst verfolgen und eine Transferzeit quantifizieren. Diese beträgt für einen Transfer von der zweiten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand (18 ± 9) fs.

6.3 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc auf Ag(111)

2PPE-Spektren von 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc auf Ag(111) für variierende Anregungsenergien bei einer gleichbleibenden UV-Energie von 4.33 eV sind in Abb. 6.5 (a) dargestellt. Die diskriminierte 2PPE-Intensität ist hierbei gegen die Energie relativ zu E_{F} aufgetragen. Analog zu Abb. 6.2 gilt diese Energieachse für den Grenzflächenzustand IS, jedoch nicht für die vom sichtbaren Laserimpuls photoemittierten Elektronen der Bildpotentialzustände. Der Grenzflächenzustand IS ist farblich hervorgehoben. Die energetische Position des Grenzflächenzustandes bei 0.33 eV über E_{F} bleibt durch die Adsorption der PTCDA-Doppellage unverändert. Die Intensität des Signals vom ersten Bildpotentialzustandes $n = 1$ nimmt durch die zusätzlichen Molekülschichten stärker ab als das Grenzflächensignal, weshalb sich das Verhältnis zwischen beiden Beiträgen in den 2PPE-Spektren im Vergleich zu 2 ML TiOPc auf Ag(111) deutlich ändert. Die Intensität des 2PPE-Signals vom Grenzflächenzustand zeigt weiterhin die bereits für 2 ML TiOPc beobachtete Resonanz im Bereich 1.75 eV.

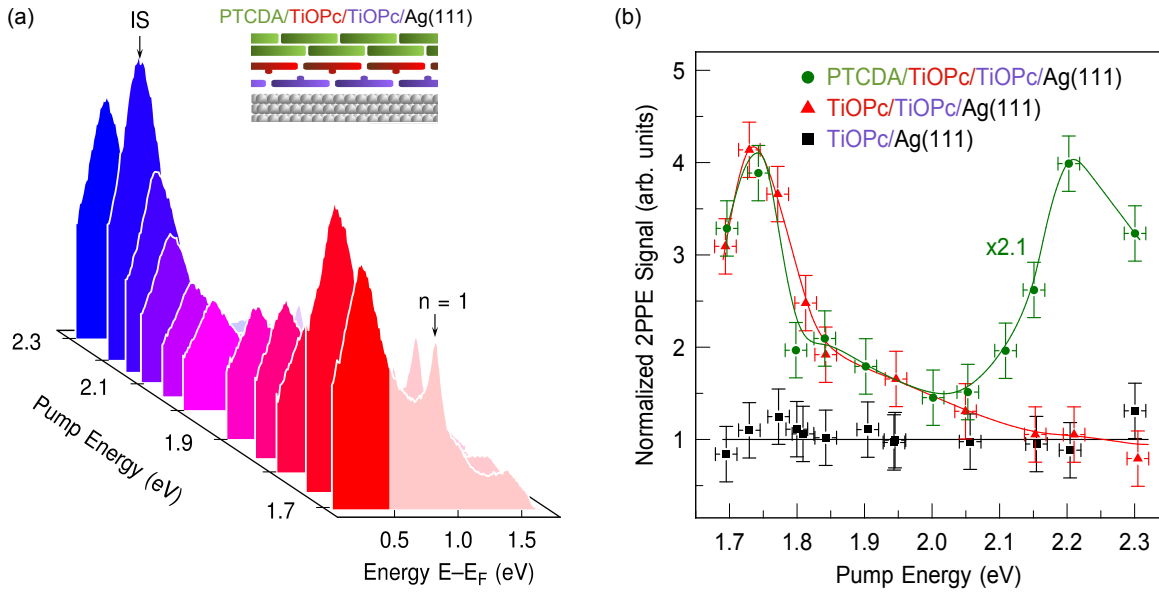


Abb. 6.5: (a) 2PPE Spektren an 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc auf Ag(111) aufgetragen gegen $E-E_F$ für verschiedene Anregungsenergien. (b) Intensität des Grenzflächenzustandes als Funktion der Anregungsenergie für das Heterosystem 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc auf Ag(111). Zwei deutlich voneinander getrennte Resonanzen in der Anregungsenergie treten auf. Die Ergebnisse für die Systeme 2 ML und 1 ML TiOPc auf Ag(111) gemäß Abb. 6.3 sind als Vergleich ebenfalls eingetragen. Das Heterosystem weist eine neue Resonanz bei ca. 2.2 eV auf, während die Resonanz bei 1.75 eV in ihrer Form erhalten bleibt.

Zusätzlich erscheint eine zweite Resonanz bei 2.2 eV. Der Bildpotentialzustand wird auf Grund seines geringeren Signals in der gewählten Darstellung vom Grenzflächenzustand verdeckt. Eine, hier nicht explizit dargestellte, Betrachtung des Signals liefert jedoch ein zu Abb. 6.3 (b) unverändertes Verhalten der Intensität mit der Anregungsenergie.

Abb 6.5 (b) vergleicht die Intensität des Grenzflächensignals des Heterosystems 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc mit den zuvor vorgestellten Messungen am Bilagen und Monolagen-TiOPc-System in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Grüne Symbole repräsentieren in der Darstellung die Messwerte des Heterosystems. Die Daten sind im Vergleich zu 2 ML TiOPc/Ag(111) ungefähr um einen Faktor zwei vergrößert. Die Form der TiOPc-Resonanz bei 1.75 eV bleibt im Heterosystem erhalten. Zusätzlich tritt die neue, bereits angesprochene, Resonanz bei 2.2 eV in Erscheinung. Diese Resonanz weist eine gute energetische Übereinstimmung mit der optischen Anregung von Singulett-Exzitonen in dünnen PTCDA-Schichten auf [33].

Das Auftreten dieser Resonanz deutet auf einen Elektronentransfer aus den angeregten PTCDA-Schichten in den Grenzflächenzustand hin. Dieses Ergebnis überrascht, da PTCDA im Heterosystem in der dritten und vierten Lage vorliegt. Die Distanz zur Grenzfläche und der potentielle Überlapp der molekularen Orbitale mit der Wellenfunktion des Grenzflächenzustandes sollte mit steigendem Abstand deutlich

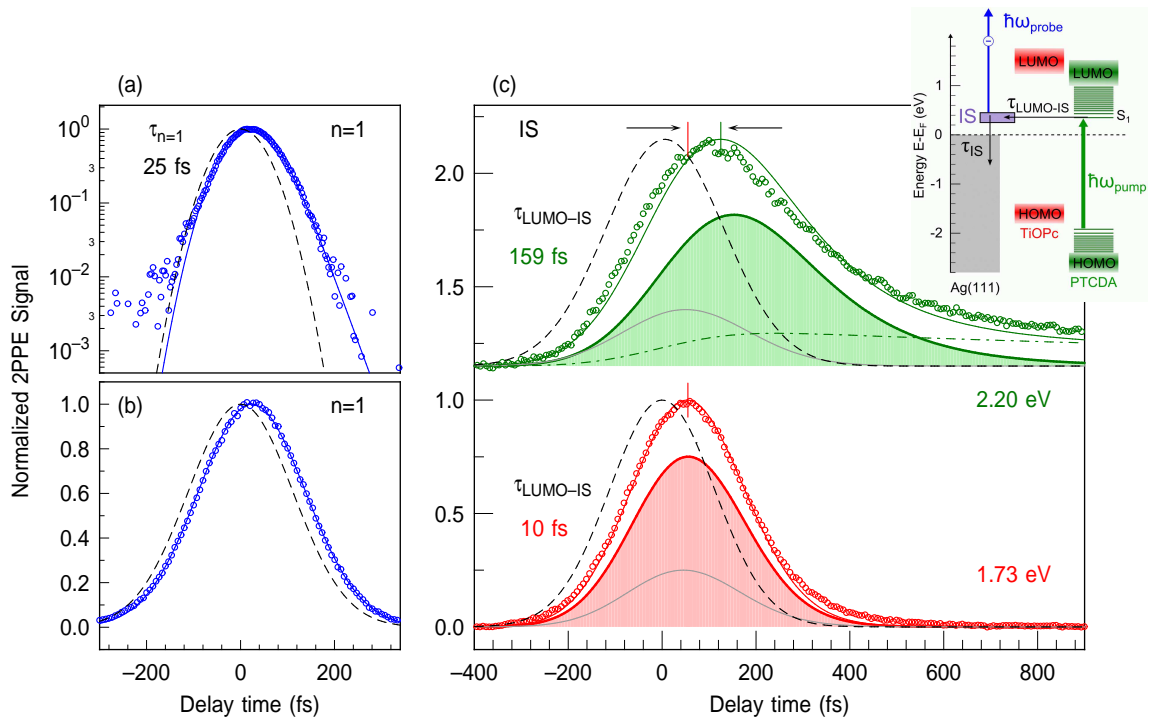


Abb. 6.6: (a) Zeitaufgelöste Messungen der Lebensdauer des $n = 1$ Bildpotentialzustandes im Heterosystem mittels Tsunami-Lasersystem und kurzen Impulsen. Die Daten sind als blaue Symbole, die Anpassungskurve als blaue Kurve und die erhaltene Kreuzkorrelation als gestrichelte schwarze Kurve gezeigt. (b) Bestimmung des Zeitnullpunkts über die Messung der $n = 1$ -Transiente mittels OPO-Lasersystem. Die aus (a) bestimmte Lebensdauer kommt hierbei zum Einsatz, um die Kreuzkorrelation und damit den Zeitnullpunkt zu berechnen. (c) Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen am Grenzflächenzustand von 2 ML PTCDA auf 2 ML TiOPc auf Ag(111) in der TiOPc-Resonanz bei einer Anregungsenergie von $\hbar\omega_{\text{pump}} = 1.73$ eV und in der PTCDA-Resonanz bei $\hbar\omega_{\text{pump}} = 2.2$ eV. Das zusätzlich gezeigte Schema skizziert die erwarteten energetischen Anordnungen [102] sowie den vorgeschlagenen Transfermechanismus aus der dritten und vierten PTCDA Lage in den Grenzflächenzustand.

abnehmen. Zusätzlich werden die Elektronen bzw. Exzitonen durch die energetische Anordnung der Molekülniveaus an der PTCDA/TiOPc-Grenzfläche im PTCDA lokalisiert, da TiOPc und PTCDA, wie angesprochen, ein Donor-Akzeptor-Paar darstellen und somit zwischen einander eine Donor-Akzeptor-Grenzfläche ausbilden. Nichtsdestotrotz zeigt die Resonanz die Existenz eines effizienten Elektronentransfers aus den PTCDA-Lagen in den Grenzflächenzustand auf. Der Dynamik dieses Elektronentransfers wird im Folgenden mit zeitaufgelöster 2PPE gefolgt, um die zugehörige Transferzeit zu quantifizieren.

Die zeitaufgelöste Vermessung des ersten Bildpotentialzustandes dient, analog zum in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Vorgehen, der Erhöhung der zeitlichen Auflösung durch die Bestimmung des zeitlichen Nullpunktes. Hierzu wird zuerst das Tsunami-

Lasersystem, mit zeitlichen Impulsbreiten von ca. 65 fs und 86 fs bei zugehörigen Energien des blauen Impulses von 3.11 eV sowie des UV-Impulses von 4.64 eV, eingesetzt, um die Lebensdauer des $n = 1$ möglichst genau zu vermessen. Abb. 6.6 (a) stellt die zugehörige Messung dar. Eine Anpassung ergibt eine Lebensdauer von 25 fs. Diese Lebensdauer wird genutzt, um die Kreuzkorrelation und damit den zeitlichen Nullpunkt in den durchgeführten Messungen mit dem OPO-Lasersystem bei verschiedenen Wellenlängen zu definieren. Abb. 6.6 (b) beinhaltet eine beispielhafte Messung der Dynamik des $n = 1$ mit dem OPO-Lasersystem bei einer Anregungsenergie des sichtbaren Impulses von 1.73 eV mit einer Impulsbreite von 242 fs und einer Energie des UV-Impulses von 4.33 eV bei einer Impulsbreite von 103 fs. Die mit $\tau_{n=1} = 25$ fs bestimmte Kreuzkorrelation ist als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Die Kreuzkorrelation definiert den Zeitnullpunkt der Messung. Dieses Verfahren kommt bei jeder zeitaufgelösten Messung des Grenzflächenzustandes simultan zum Einsatz.

Abb. 6.6 (c) visualisiert die Dynamik des Grenzflächenzustandes in den beiden beobachteten Resonanzen. Die Impulsbreite des sichtbaren Laserimpulses wird unabhängig von der gewählten Energie auf 242 fs fixiert. Für eine Anregungsenergie von 1.73 eV kommt das zuvor bei 2 ML TiOPc eingesetzte Ratengleichungsmodell 6.1 zum Einsatz. Die Lebensdauer des Grenzflächenzustandes bleibt unverändert bei $\tau_{IS} = 52$ fs fixiert. Analog zu Abb. 6.4 sind die beitragenden Komponenten in Abb. 6.6 (c) eingezeichnet. Die Anpassung an das Ratengleichungsmodell liefert eine Transferzeit von $\tau_{LUMO-IS} = (10 \pm 5)$ fs. Die Transferzeit stimmt im Rahmen der Messungenauigkeit mit der zuvor bei 2 ML TiOPc bestimmten Zeit von (18 ± 9) fs überein. Ebenso wie die Resonanz in Abb. 6.5 (b) bleibt folglich auch die Dynamik der Singulett-Exzitonen in der zweiten TiOPc-Lage durch die PTCDA-Lagen unverändert.

Für die Anregung der PTCDA-Resonanz mit einer Anregungsenergie von ca. 2.2 eV ergibt sich im Heterosystem in Abb. 6.6 (c) eine zum TiOPc-Bilagensystem in Abb. 6.4 deutlich veränderte Dynamik. Insbesondere tritt eine deutliche Verbreiterung und Verschiebung des Maximums auf. Des Weiteren existiert bei größeren Verzögerungszeiten außerhalb der Laserimpulsbreiten noch ein 2PPE-Signal. Die Dynamik wird über das Ratengleichungsmodell

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_{LUMO}}{dt} &= g(I(t)) - \frac{1}{\tau_{LUMO-IS}} n_{LUMO} \\
 \frac{dn_{IS}}{dt} &= g(I(t)) - \frac{1}{\tau_{IS}} n_{IS} + \alpha \frac{1}{\tau_{LUMO-IS}} n_{LUMO} \\
 \frac{dn_{ct}}{dt} &= g(I(t)) - \frac{1}{\tau_{ct}} n_{ct} \\
 n_{Signal}(t) &= n_{IS}(t) + \beta n_{ct}(t)
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

beschrieben und angepasst. Es beinhaltet im Vergleich zum vorherigen Modell 6.1 eine weitere unabhängige Komponente n_{ct} . Diese Komponente wird direkt vom Laser über $g(I(t))$ angeregt und zerfällt mit ihrer eigenen Lebensdauer τ_{ct} . n_{ct} trägt zum gemessenen 2PPE-Signal n_{Signal} gemäß dem Wichtungsfaktor β bei, aber transferiert im Modell nicht über die Population des Grenzflächenzustandes n_{IS} . n_{ct} dient der Beschreibung eines langlebigen Untergrundsignals an der energetischen Position des IS in den 2PPE-Spektren. n_{LUMO} , n_{IS} , $\tau_{\text{IS}} = 52$ fs und $\tau_{\text{LUMO-IS}}$ besitzen die gleiche Bedeutung wie zuvor im Modell 6.1.

Gemäß Abbildung 6.5 (b) gilt, ebenso wie in der TiOPc-Resonanz, in der PTCDA-Resonanz ein Verhältnis zwischen direktem und resonanten Beitrag von ca. 1:3. Die Summe von α und β wird so bestimmt, dass dieses Verhältnis gewährleistet ist. Die Aufteilung zwischen n_{ct} und n_{IS} erfolgt im Verhältnis 1:5. Dieses Verhältnis wird durch eine Optimierung der Anpassungskurven erhalten. Insgesamt besteht das Maximum des Messsignals im Modell somit zu 25 Prozent aus direkter Anregung, zu 62.5 aus einem resonanten Transfer aus n_{LUMO} in n_{IS} und zu 12.5 Prozent aus der Komponente n_{ct} .

Das Ergebnis der gesamten Anpassung sowie die einzelnen Komponenten sind in Abb. 6.6 (c) aufgetragen. Eine durchgezogene grüne Kurve hinter den zugehörigen Messwerten, die als grüne Symbole auftreten, stellt die Anpassungskurve an das Gesamtsignal gemäß $n_{\text{Signal}}(t)$ dar. Es zeigen sich kleinere Abweichung zwischen Modellkurve und Messwerten, die auf eine möglicherweise noch komplexere Dynamik hindeuten. Insgesamt kann das Modell den zeitlichen Verlauf der Transiente im Rahmen der Messungenauigkeit jedoch beschreiben. Die direkte Komponente ist als graue Kurve eingezeichnet.

Die langlebige Komponente n_{ct} ist als gestrichelte grüne Kurve gezeigt. Die zugehörige Lebensdauer beläuft sich nach Anpassung auf ca. 1.7 ps. Für diese langlebige Untergrundkomponente, die im 2PPE-Signal an der Energieposition des Grenzflächenzustandes liegt, kommen insbesondere Charge-Transfer Exzitonen an der Donor/Akzeptor, d.h. TiOPc/PTCDA, Grenzfläche in Frage. Im Abschnitt 6.5 werden die Ergebnisse der Messungen am System 2 ML PTCDA auf 4 ML TiOPc vorgestellt, welche diese Zuordnung unterstützen. Einen weiteren Beitrag könnten langlebigere exzitonische Zustände in den PTCDA-Lagen stellen. Dies lässt sich aus den Ergebnissen der Messungen an 4 ML TiOPc, die im nachfolgenden Abschnitt 6.4 vorgestellt werden, motivieren. Auch dort tritt eine langlebigere Komponente in den Transienten in Erscheinung. Der relative Beitrag dieser Komponente zum Gesamtsignal fällt dort jedoch geringer aus, was sich durch die erwähnte, zusätzliche CT-Komponente für das Heterosystem 2 ML PTCDA auf 2 ML TiOPc erklären ließe.

Eine grüne Kurve mit grün ausgefülltem Hintergrund kennzeichnet die entscheidende und dominierende Transferkomponente. Die zugehörige Transferzeit $\tau_{\text{LUMO-IS}}$ ergibt sich zu 159 fs. Diese Zeit quantifiziert die Transfereffizienz der Elektronen aus den angeregten PTCDA Schichten in der dritten und vierten Lage in den Grenzflä-

chenzustand. Sie ist deutlich länger, als die zuvor für die zweite TiOPc-Lage bestimmte Transferzeit in den Grenzflächenzustand von ca. 18 fs. Dies bestätigt eindrucksvoll die Erwartung, die zuvor gemäß der Geometrie und der energetischen Donor/Akzeptor-Anordnung, formuliert wurde. Die durch die energetische Anordnung im PTCDA lokalisierten Singulett-Exzitonen transferieren auf Grund des Überlapps mit der Wellenfunktion des Grenzflächenzustandes direkt über diesen in den Silberfestkörper. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Grenzflächenzustandes fällt mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche signifikant ab. Auf Grund des größeren Abstandes der dritten und vierten Lage zur Molekül-Metall-Grenzfläche ergibt sich im Vergleich zur zweiten Lage ein deutlich geringerer Überlapp mit der Wellenfunktion des Grenzflächenzustandes. Dieser geringere Überlapp manifestiert sich in der entsprechend gemessenen längeren Transferzeit $\tau_{\text{LUMO-IS}} = 159$ fs. Gleichzeitig bestätigt dieses Ergebnis und die aufgezeigte Abstandsabhängigkeit somit auch das aufgestellte Modell des direkten Transfers aus den Molekülorbitalen in den Grenzflächenzustand auf Grund des Überlapps der zugehörigen Wellenfunktionen.

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass auch im Heterosystem 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc auf Ag(111) Elektronen von angeregten Singulett-Exzitonen im PTCDA aus der dritten und vierten Lage in den TiOPc-Grenzflächenzustand transferieren und über diesen in den Silberfestkörper relaxieren. Dieser Transfer offenbart sich in einer zusätzlichen Resonanz der Intensität des Grenzflächenzustandes in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Diese Resonanz stimmt mit der optischen Resonanz zur Anregung von Singulett-Exzitonen in PTCDA überein. Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen konnten der Dynamik des Transfers folgen und eine Transferzeit von 159 fs aus der dritten und vierten PTCDA-Lage in den Grenzflächenzustand bestimmen. Die längere Transferzeit ist eine Folge des direkten Transfermechanismus, der auf dem Überlapp der Grenzflächenwellenfunktion mit den molekularen Orbitalen basiert. Dieser Überlapp sinkt gemäß theoretischer Erwartung mit steigendem Molekül-Metall-Abstand und verlängert die Transferzeit. Diese Ergebnisse motivieren insbesondere eine Vergrößerung des Metall-Molekül-Abstandes. Aus diesem Grund werden in den nachfolgenden Abschnitten Messungen an den Systemen 4 ML TiOPc auf Ag(111) und anschließend 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc auf Ag(111) vorgestellt.

6.4 4 ML TiOPc auf Ag(111)

Abb. 6.7 (a) zeigt 2PPE-Spektren des Systems 4 ML TiOPc auf Ag(111) für verschiedene Anregungsenergien aufgetragen gegen die Energie bezogen auf die Fermi-Energie E_F . Wie in den vorherigen Abschnitten gilt diese Energieskala für Zustände, die mittels UV-Photonen photoemittiert werden, d.h. für den Grenzflächenzustand IS. Der Grenzflächenzustand ist auch in dieser Abbildung farblich hervorgehoben. Zusätzlich

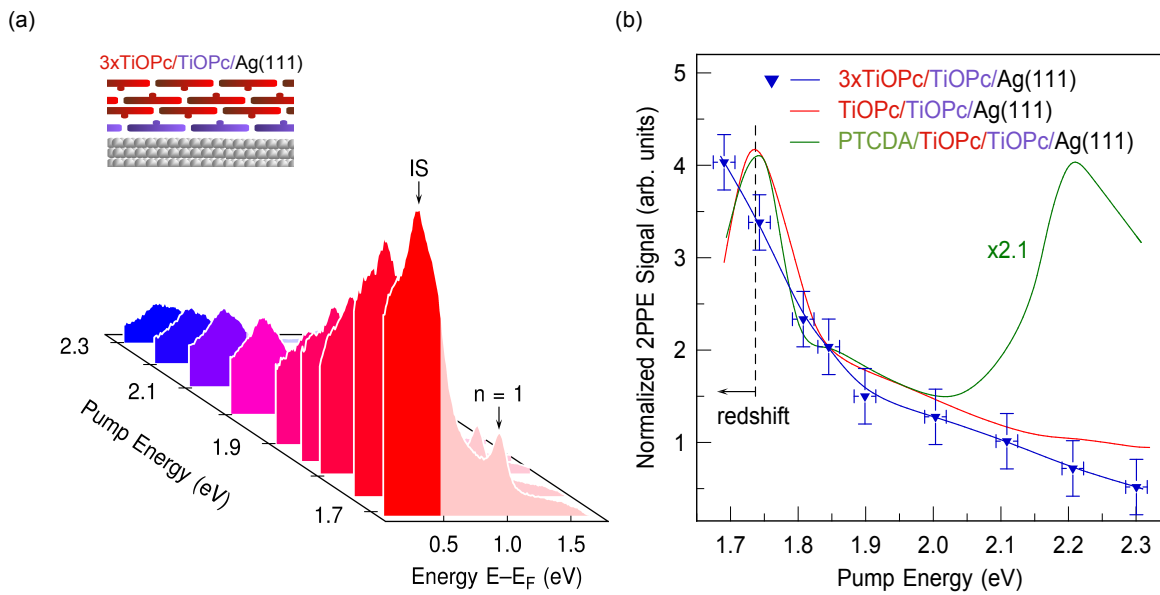


Abb. 6.7: (a) 2PPE Spektren an 4 ML TiOPc auf Ag(111) aufgetragen gegen $E-E_F$ für verschiedene Anregungsenergien. Eine deutliche Resonanz des Grenzflächenzustandes IS im Bereich $\hbar\omega_{\text{pump}} = 1.7$ eV erscheint. (b) Intensität des Grenzflächenzustandes als Funktion der Anregungsenergie für 4 ML TiOPc auf Ag(111). Die Intensitätsverläufe der zuvor untersuchten Systeme sind ebenfalls eingezeichnet. Der Vergleich offenbart eine Rotverschiebung der beobachteten TiOPc-Resonanz bei 4 ML TiOPc auf Ag(111).

lässt sich wieder ein zugehöriger erster Bildpotentialzustand $n = 1$ des Systems identifizieren. Die eingesetzte UV-Photonenenergie beträgt 4.34 eV. Im Rahmen der Messgenauigkeit bleibt die energetische Position des Grenzflächenzustandes im Vergleich zu 2 ML TiOPc und 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc unverändert. Die Intensität von IS weist analog zu 2 ML TiOPc eine Resonanz für niedrige Energien auf. Trägt man die Intensität gegen die Anregungsenergie auf, so ergibt sich Abb. 6.7 (b). Zusätzlich sind die Verläufe der IS-Intensitäten der in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Systeme eingetragen.

Die Resonanz des IS für 4 ML TiOPc erscheint im Vergleich zur Anregung der zweiten TiOPc-Lage in 2 ML TiOPc sowie dem Heterosystem 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc rotverschoben. Zusätzlich stimmen die maximalen Intensitäten von 4 ML und 2 ML TiOPc auf Ag(111), im mit dem Lasersystem zugänglichen Messbereich ($1.7 \text{ eV} \leq \hbar\omega_{\text{pump}} \leq 2.3 \text{ eV}$), ohne weitere Skalierung nahezu überein. Im Kontrast hierzu wird für eine vergleichbare Gesamtschichtdicke von vier Lagen im Heterosystem 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc der Grenzflächenzustand um einen Faktor von ungefähr zwei abgeschwächt. Dies deutet darauf hin, dass für 4 ML TiOPc ein Transfer von Elektronen in den IS aus der dritten und vierten Lage TiOPc auftritt. Die daraus folgende Befüllung des IS kompensiert nahezu die, auf Grund der begrenzten freien Weglänge der Elektronen durch die zusätzlichen Schichten erwartete, Abschwächung

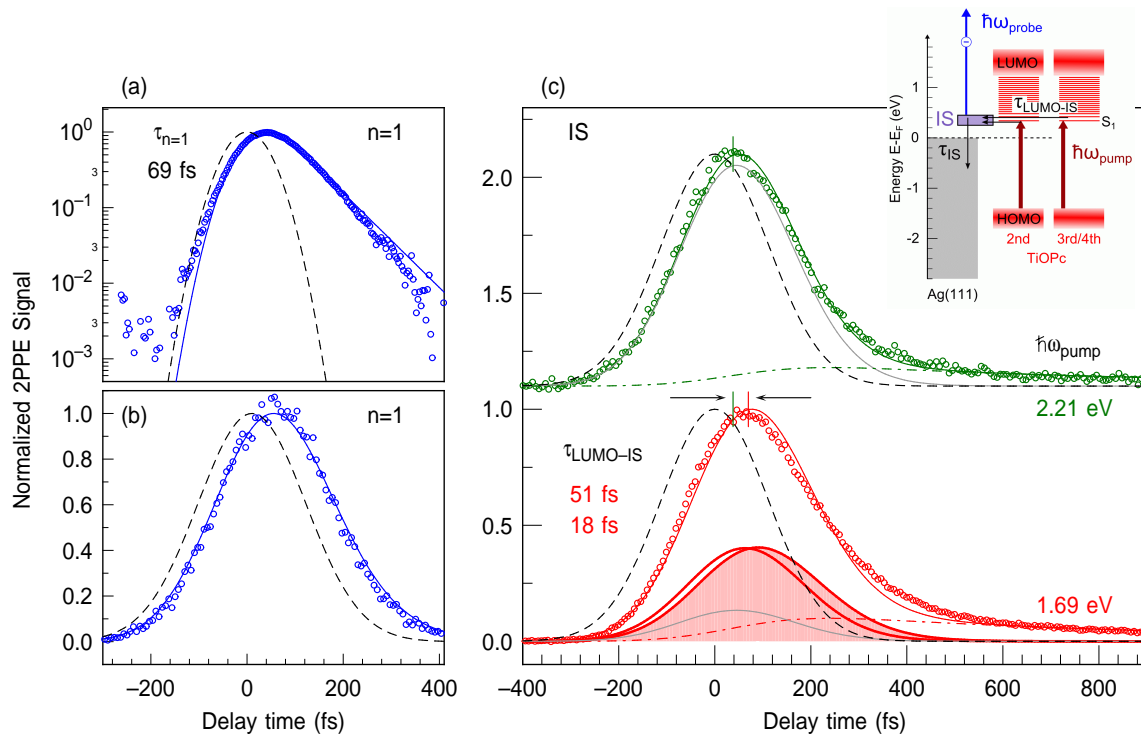


Abb. 6.8: (a) Messung der Lebensdauer des $n = 1$ Bildpotentialzustandes für 4 ML TiOPc auf Ag(111) mittels Tsunami-Lasersystem. Die schwarz gestrichelte Linie zeigt die jeweilige Kreuzkorrelation. (b) Bestimmung der Kreuzkorrelation und des Zeitnullpunkts mittels OPO-Lasersystem bei einer Anregungsenergie von 2.21 eV. (c) Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen des Grenzflächenzustandes an 4 ML TiOPc auf Ag(111) bei der Energie der TiOPc-Resonanz $\hbar\omega_{\text{pump}} = 1.69$ eV und außerhalb der Resonanz bei einer Anregungsenergie von $\hbar\omega_{\text{pump}} = 2.21$ eV. Das eingezeichnete Schema skizziert die erwarteten Anordnungen der Energieniveaus, so wie den bei resonanter Anregung erwarteten Transfer von Elektronen aus der zweiten sowie aus der dritten und vierten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand. Die mit einem Ratengleichungsmodell bestimmte Transferzeit aus der dritten und vierten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand beläuft sich auf ca. 51 fs.

der gemessenen 2PPE-Intensität. Die beobachtete Rotverschiebung der Resonanz unterstützt diese Interpretation, da man für die optische Anregungsenergie von Exzitonen in TiOPc mit steigender Dicke, d.h. beim Übergang von isolierten Molekülen zum Molekülfestkörper, eine Verbreiterung und Rotverschiebung erwartet [34].

Dieser Transfer von Elektronen aus der dritten und vierten Lage soll mittels zeitaufgelöster Messungen verfolgt und über eine Transferzeit quantifiziert werden. Analog zum bisherigen Vorgehen in den zurückliegenden Abschnitten wird zuerst die Lebensdauer des $n = 1$ mit erhöhter Genauigkeit über das Tsunami-Lasersystem gemessen. Eine entsprechende Messung ist in Abb. 6.8 (a) gezeigt. Die Energien des UV-Impulses und des blauen Laserimpulses belaufen sich auf 4.64 eV bzw. 3.1 eV mit zugehörigen Impulsbreiten von 75 fs sowie 65 fs. Eine Anpassung ergibt eine Lebensdauer des $n = 1$ von ca. 69 fs. Diese Lebensdauer wird in den Messungen mittels

OPO-Lasersystem genutzt, um unabhängig von der Anregungsenergie über den $n = 1$ den Zeitnullpunkt zu bestimmen. Abb. 6.8 (b) zeigt eine entsprechende Messung mit einer Anregungsenergie von 2.21 eV und die zugehörige bestimmte Kreuzkorrelation, d.h. den zeitlichen Nullpunkt. Die zeitlichen Impulsbreiten der farbigen OPO-Laserimpulse wurden in den Experimenten zur Vergleichbarkeit, wie bereits in den vorherigen Abschnitten erläutert, auf 242 fs fixiert.

Abb. 6.8 (c) beinhaltet Transienten des 2PPE-Signals an der energetischen Position des IS innerhalb und außerhalb der Anregungsenergie-Resonanz. Sowohl außerhalb der Resonanz bei ca. 2.21 eV als auch innerhalb der Resonanz bei ca. 1.69 eV existiert eine langlebige Komponente. Ansonsten unterscheidet sich die Form der Transiente außerhalb der Resonanz bei 2.21 eV nicht von der Transiente bei 2.23 eV im System 2 ML TiOPc in Abb. 6.4. Das Maximum der Transiente ist durch einen grünen Strich schematisch markiert, um es mit dem Maximum der Transiente bei resonanter Anregung von $\hbar\omega_{\text{pump}} = 1.69$ eV zu vergleichen. In Resonanz bei 1.69 eV weist die Transiente ebenfalls einen vergleichbaren Verlauf zur Transiente der resonanten Anregung bei 1.72 eV des Systems 2 ML TiOPc aus Abb. 6.4 auf. Abgesehen von der bereits angesprochenen langlebigen Komponente tritt für 4 ML TiOPc ein größerer Abstand der Maxima im Vergleich zu 2 ML TiOPc auf.

Das Ratengleichungsmodell

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_{\text{LUMO-2nd}}}{dt} &= g(I(t)) - \frac{1}{\tau_{\text{LUMO-IS-2nd}}} n_{\text{LUMO-2nd}} \\
 \frac{dn_{\text{LUMO-3rd4th}}}{dt} &= g(I(t)) - \frac{1}{\tau_{\text{LUMO-IS-3rd4th}}} n_{\text{LUMO-3rd4th}} \\
 \frac{dn_{\text{IS}}}{dt} &= g(I(t)) - \frac{1}{\tau_{\text{IS}}} n_{\text{IS}} + \alpha \frac{1}{\tau_{\text{LUMO-IS-2nd}}} n_{\text{LUMO-2nd}} \\
 &\quad + \beta \frac{1}{\tau_{\text{LUMO-IS-3rd4th}}} n_{\text{LUMO-3rd4th}} \\
 \frac{dn_{\text{long}}}{dt} &= g(I(t)) - \frac{1}{\tau_{\text{long}}} n_{\text{long}} \\
 n_{\text{Signal}}(t) &= n_{\text{IS}}(t) + \gamma n_{\text{long}}(t)
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

wird eingesetzt, um die Transienten zu beschreiben und insbesondere die Transferzeit der Elektronen aus der dritten und vierten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand zu quantifizieren. Das gezeigte Ratengleichungsmodell wird nach dem Lösen des Differentialgleichungssystems und vor der Anpassung an die Daten noch mit einem Gauß-Impuls der Breite des UV-Laserimpulses gefaltet, um die Verbreiterung durch den Abfrageprozess zu simulieren.

Die Funktion $g(I(t))$ beschreibt die gaußförmige Anregung mit der gemessenen Impulsbreite von 242 fs. n_{Signal} repräsentiert das gemessene zeitaufgelöste 2PPE-Signal. Dieses setzt sich aus der Transiente des Grenzflächenzustandes n_{IS} und einem davon unabhängigen Beitrag n_{long} zusammen. n_{long} beschreibt die beobachteten langlebigen Beiträge innerhalb und außerhalb der Resonanz. Die Lebensdauer τ_{long} ist ebenso wie der Vorfaktor γ ein Anpassungsparameter. Dem Beitrag des Grenzflächenzustandes n_{IS} liegt eine direkte Anregung über $g(I(t))$ und zwei Transferbeiträge aus der zweiten TiOPc-Lage $n_{\text{LUMO-2nd}}$ sowie der darüberliegenden Doppellage TiOPc $n_{\text{LUMO-3rd4th}}$ zu Grunde. $\tau_{\text{IS}} = 52$ fs bezeichnet hierbei, wie zuvor, die bekannte Lebensdauer des 2 ML TiOPc Grenzflächenzustandes. Die Transferzeit aus der zweiten TiOPc-Lage in den IS ist aus den Messungen an 2 ML TiOPc gemäß $\tau_{\text{LUMO-IS-2nd}} = 18$ fs bekannt. Die Transferzeit aus der dritten und vierten Lage $\tau_{\text{LUMO-IS-3rd4th}}$ soll über das Modell bestimmt werden. Die Gewichtungsfaktoren α und β der Transfer-Komponenten werden entsprechend der Anregungsenergie aus den Intensitätsbeobachtungen gemäß Abb. 6.7 (b) definiert.

Außerhalb der Resonanz bei einer Anregungsenergie von 2.21 eV existiert nur die direkte Anregung des IS aus dem Metall sowie die langlebige Komponente, beschrieben über n_{long} . Daher gilt für diesen Fall $\alpha = \beta = 0$, d.h. $n_{\text{LUMO-2nd}}$ und $n_{\text{LUMO-3rd4th}}$ liefern keine Beiträge zum Signal. Die Anpassung liefert $\tau_{\text{long}} = 760$ fs und ein γ , welches die Größe des Maximums von n_{long} auf ca. 8 Prozent der Größe des Signalmaximums von n_{Signal} einstellt. Das Gesamtergebnis der Anpassung ist als grüne durchgezogene Kurve hinter den Messwerten in Abb. 6.8 (c) eingezeichnet. Eine graue Kurve repräsentiert den direkten Anteil gemäß n_{IS} , während eine grün-gestrichelte Linie den langlebigen Anteil n_{long} visualisiert. Die Anpassungskurve stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Daten gut überein. Dies verdeutlicht, dass sich, bis auf die zusätzliche Komponente n_{long} , keine Änderung der Dynamik bei nicht-resonanter Anregung zwischen 2 ML und 4 ML TiOPc ergibt.

Für resonante Anregung mit einer Energie von 1.69 eV werden α und β so gewählt, dass sich das Verhältnis der Maxima der jeweiligen Komponenten im Vergleich zum direkten Beitrag auf 1:3:3 beläuft. Der Transferbeitrag aus der zweiten Komponente ist dreimal so groß, wie der direkte Beitrag. Dieser Zusammenhang wurde bei 2 ML TiOPc hergeleitet und gilt weiterhin. Die neue Komponente von 4 ML TiOPc muss gemäß Abb. 6.7 (b) wiederum ungefähr so groß sein wie der Transferbetrag aus der zweiten Lage, da für beide Systeme die Grenzflächensignale ähnlich groß sind, jedoch gemäß Vergleich mit dem Heterosystem 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc ohne weiteren Beitrag eine Abnahme der Intensität um die Hälfte beim Übergang von zwei auf vier Lagen zu erwarten ist.

Die Anpassung liefert $\tau_{\text{LUMO-IS-3rd4th}} = 51$ fs und $\tau_{\text{long}} = 760$ fs. Im unteren Teil von Abb. 6.8 (c) sind die einzelnen Komponenten dargestellt. Der direkte Beitrag wird wieder durch eine graue durchgezogene Linie gezeigt. Die rote Punkt-Strich-Linie kennzeichnet die langlebige Komponente n_{long} . Die durchgezogene dicke rote

Linie ohne gefüllten Hintergrund entspricht der Transferkomponente aus der zweiten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand $n_{\text{LUMO-2nd}}$, die bereits bei 2 ML TiOPc auftritt. Die andere dicke rote Linie mit rot-gefülltem Hintergrund repräsentiert die Transferkomponente aus der dritten und vierten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand $n_{\text{LUMO-3rd4th}}$. Das zugehörige $\tau_{\text{LUMO-IS-3rd4th}} = 51$ fs quantifiziert, wie gewünscht, die Transferzeit aus der dritten und vierten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand.

Diese Zeit bestätigt die Erwartung, dass der Überlapp der Wellenfunktion des Grenzflächenzustandes mit den Molekülorbitalen mit dem Molekül-Metall-Abstand abnimmt und dieser hauptverantwortlich für die Transfereffizienz ist. Die Transferzeit aus der dritten und vierten PTCDA-Lage im Heterosystem aus Abschnitt 6.3 beträgt 159 fs. Sie fällt somit deutlich länger aus als für 4 ML TiOPc. Dies zeigt, dass der Abstand ein wichtiger Parameter ist, aber auch weitere Parameter große Einflüsse ausüben können. Mögliche Mechanismen, die für die kürzere Transferzeit in 4 ML TiOPc gegenüber dem Heterosystem verantwortlich sein könnten, sind die energetische Anordnung der Molekülniveaus oder eine Delokalisierung von Exzitonen in die zweite Lage hinein. Diese Delokalisierung kann auf Grund der Donor-Akzeptor-Anordnung im Heterosystem nur erschwert auftreten. Der mögliche Einfluss der energetischen Anordnung der Molekülniveaus wird in der vergleichenden Diskussion der Ergebnisse aller untersuchten Systeme im übernächsten Abschnitt weiter ausgeführt.

Mit n_{long} taucht vergleichbar zu 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc in Abb. 6.6 (c) eine langlebige Komponente auf. Diese Komponente lässt sich vermutlich auf langlebige Elektronen oder Exzitonen in den höheren TiOPc-Schichten zurückführen. Diese treten auch oberhalb der Resonanz in der Anregung mit $\hbar\omega_{\text{pump}} = 2.21$ eV auf. Einerseits kann dies durch Elektronen aus dem Metall verursacht werden, die ins TiOPc transferieren und dort in tiefe Zuständen relaxieren. Andererseits zeigt eine genaue Betrachtung der Anregung in Abb. 6.7 (b) bei Berücksichtigung des zuvor diskutierten Abschwächungsfaktors für vier Lagen, dass auch im Bereich 2.21 eV ein TiOPc-Beitrag zu erwarten ist. Dies steht in Übereinstimmung mit den breiten optischen Absorptionskurven von dickeren TiOPc-Schichten [34].

Zusammenfassend konnte im System 4 ML TiOPc auf Ag(111) eine Resonanz des Grenzflächenzustandes in der Anregungsenergie aufgezeigt werden. Die im Vergleich zu 2 ML TiOPc unerwartet hohe Intensität und zusätzlich auftretende Rotverschiebung dieser Resonanz deutet auf einen Transferbeitrag von Elektronen aus der dritten und vierten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand hin. Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen belegen diese Interpretation und quantifizieren eine Transferzeit für den Übergang von Elektronen aus der dritten und vierten TiOPc-Schicht in den Grenzflächenzustand von $\tau_{\text{LUMO-IS-3rd4th}} = 51$ fs. Im nächsten Abschnitt wird das zugehörige Heterosystem 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc auf Ag(111) und damit ein möglicher Transfer aus der fünften und sechsten Lage in den Grenzflächenzustand untersucht und diskutiert.

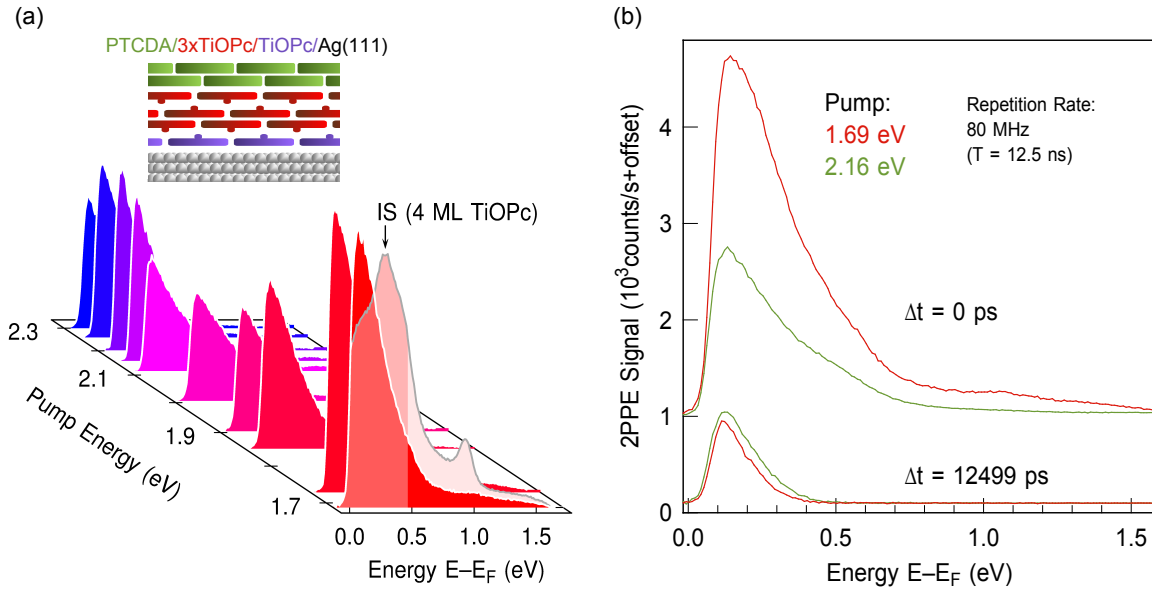


Abb. 6.9: (a) 2PPE Spektren an 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc auf Ag(111) aufgetragen gegen $E-E_F$ für verschiedene Anregungsenergien. Es lässt sich keine energetische Signatur des Grenzflächenzustandes erkennen. Die Gesamtintensität weist trotzdem zwei Resonanzen bei Anregungsenergien von $\hbar\omega_{\text{pump}} = 1.69$ eV und $\hbar\omega_{\text{pump}} = 2.2$ eV auf. (b) 2PPE-Spektren in den beiden Resonanzen im zeitlichen Überlapp $\Delta t = 0$ ps und bei $\Delta t = 12499$ ps.

6.5 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc auf Ag(111)

Abb. 6.9 (a) zeigt 2PPE-Spektren von 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc auf Ag(111) für variierende Anregungsenergien aufgetragen gegen die Energie $E-E_F$ bezogen auf UV-photoemittierte Zustände. In hellerer Farbe ist ein Spektrum von 4 ML TiOPc auf Ag(111) mit gleicher Normierung der Intensitätsskala zum Vergleich eingezeichnet. Die 2PPE-Spektren für das Heterosystem 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc nehmen für alle Anregungsenergien einen ähnlichen Verlauf. Auf die niederenergetische Abschnitdekante des Spektrums folgt ein nahezu glatter Abfall der Intensität mit steigender Energie relativ zum Fermi-Niveau. Insbesondere offenbart der Vergleich mit dem Spektrum von 4 ML TiOPc, dass die energetische Signatur des Grenzflächenzustandes in den 2PPE-Spektren nicht mehr identifiziert werden kann.

Obwohl keine definierten Zustände energetisch identifizierbar sind, lassen sich aus einer Betrachtung der Gesamtintensität in Abhängigkeit der Anregungsenergie interessante Schlüsse ziehen. Die Gesamtintensität der 2PPE-Spektren weist ein Maximum im Bereich der TiOPc-Resonanz bei $\hbar\omega_{\text{pump}} = 1.69$ eV und ein zweites kleineres Maximum im Bereich der PTCDA-Resonanz bei $\hbar\omega_{\text{pump}} = 2.2$ eV auf. Die Gesamtzahl der gemessenen Elektronen erhöht sich demzufolge durch optische Anregung sowohl der zweiten bis vierten TiOPc-Lage als auch der fünften und sechsten PTCDA-Lage. Die Zeitabhängigkeit der beobachteten Spektren ermöglicht weitere Schlüsse auf den

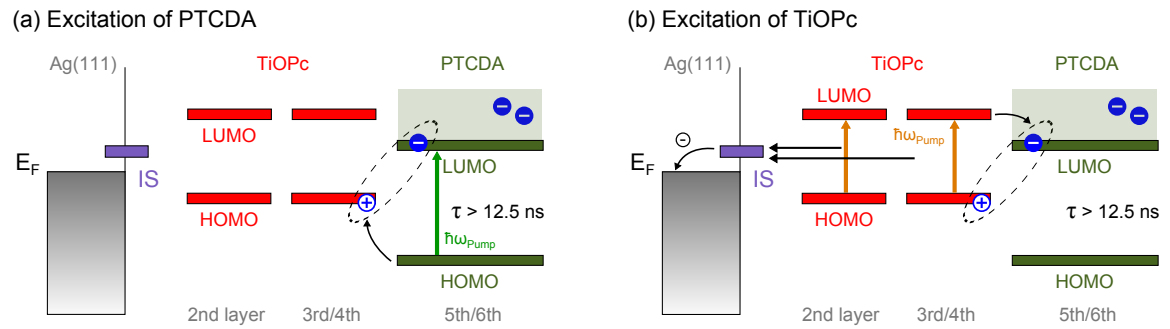


Abb. 6.10: Vorgeschlagene Transfermechanismen, die zur beobachteten langlebigen 2PPE-Komponente beitragen können, bei Anregung in der (a) PTCDA-Resonanz und (b) TiOPc-Resonanz.

zu Grunde liegenden Mechanismus der Beobachtungen.

Abb. 6.9 (b) beinhaltet 2PPE-Spektren für 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc auf Ag(111) im zeitlichen Überlapp $\Delta t = 0 \text{ ps}$ und bei $\Delta t = 12.499 \text{ ns}$. Im verwendeten Anrege-Abfrage-Experiment kommt ein Oszillator-Lasersystem mit einer Repetitionsrate von 80 MHz zum Einsatz. Dies entspricht einer Separation der einzelnen Impulse des Lasers von 12.5 ns. Eine Verzögerungszeit von $\Delta t = -1 \text{ ps}$ im Anrege-Abfrage-Schema ist somit äquivalent zu $\Delta t = 12.499 \text{ ns}$. Prozesse, die länger leben als die Impuls-Separation des Lasers von 12.5 ns, akkumulieren im Experiment. Man sieht, dass sowohl bei Anregung des PTCDA mit $\hbar\omega_{\text{pump}} = 2.16 \text{ eV}$ als auch bei einer Anregung des TiOPc mit $\hbar\omega_{\text{pump}} = 1.69 \text{ eV}$ eine äußerst langlebige Komponente bei $\Delta t = 12.499 \text{ ns}$ fortbesteht. Dies deutet darauf hin, dass ab der fünften und sechsten Lage kein effizienter Transferkanal über den Grenzflächenzustand mehr existiert. Darüber hinaus wirken sich die PTCDA-Schichten auch auf die Dynamik bei Anregung in der TiOPc-Resonanz aus, obwohl dort die Anregungsenergie kleiner als die optische Bandlücke von PTCDA ist, d.h. PTCDA nicht angeregt werden kann. Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von den Beobachtungen für das Bilagen-Heterosystem 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc auf Ag(111). Für dieses wird keine Veränderung der Dynamik in der TiOPc-Resonanz beobachtet (vgl. Abb. 6.6).

Abb. 6.10 skizziert die vorgeschlagenen Mechanismen, die den beschriebenen Beobachtungen zu Grunde liegen könnten. Diese schematische Darstellung verzichtet auf eine Unterscheidung zwischen optischer Bandlücke und Transportbandlücke sowie zwischen exzitonischer Anregung und Anregung in das LUMO. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Problematik entsprechend vereinfachender Darstellungen bekannt ist [124], jedoch für die gewünschte Aussage im vorliegenden Beispiel keine Bedeutung hat. Auf eine weitere Differenzierung der Darstellung wird verzichtet, um die Übersichtlichkeit der schematischen Zeichnung beizubehalten.

Bei optischer Anregung von Exzitonen im PTCDA in der fünften und sechsten Lage konnten langlebige Elektronen in der 2PPE beobachtet werden. Naheliegen-

de Kandidaten für diese Elektronen könnten von einer Akkumulation von Exzitonen oder Elektronen in den PTCDA-Lagen stammen. Ebenso ein Transfer des Lochbeitrages ins TiOPc und eine anschließende Akkumulation von Charge-Transfer-Exzitonen an der TiOPc-PTCDA-Grenzfläche ist denkbar. Beide Prozesse sind in Abb. 6.10 (a) schematisch angedeutet. Die Elektronen oder Exzitonen im PTCDA besitzen eine lange Lebensdauer und akkumulieren. Es wird kein vom Grenzflächenzustand induzierter Transferprozess in das Metall mittels 2PPE mehr beobachtet. Daraus folgt, dass der gestiegene Metall-Molekül-Abstand in der fünften und sechsten Lage den Überlapp der Molekülorbitale mit der Grenzflächenwellenfunktion entsprechend verringert haben muss.

Interessanterweise tritt die langlebige Komponente auch für eine Anregung von TiOPc auf. Der relative Anteil der langlebigen Komponente am Gesamtsignal in der TiOPc-Resonanz fällt dabei geringer aus als in der PTCDA-Resonanz [vgl. Abb. 6.9 (b)]. Dies deutet auf einen teilweisen Transfer von Elektronen oder Exzitonen aus dem TiOPc ins PTCDA hin, während die übrigen Elektronen oder Exzitonen weiterhin über den Grenzflächenzustand in den Festkörper relaxieren. Der vorgeschlagene Prozess ist in Abb. 6.10 (b) skizziert. Da eine vergleichbare Verlängerung der Transienten in der TiOPc Resonanz im Bilagen-Heterosystem 2 ML TiOPc/2 ML PTCDA nicht beobachtet wird, entstammen die transferierten Elektronen oder Exzitonen zu großer Wahrscheinlichkeit aus Teilen der dritten und vierten TiOPc-Lage. Im PTCDA wiederum akkumulieren die Ladungsträger und verursachen das detektierte langlebige 2PPE-Signal.

Insgesamt weist, wie bereits erläutert, das Auftreten der langlebigen Komponente und das Fehlen eines beobachteten Transfers in den Grenzflächenzustand auf eine deutliche Abnahme des Überlapps der Grenzflächenwellenfunktion mit den Molekülorbitalen, verursacht durch den gestiegenen Molekül-Metall-Abstand in der fünften und sechsten Lage, hin. Diese Deutung gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die energetische Anordnung der Molekülniveaus sich nicht signifikant von 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc zu 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc geändert hat. Die optischen Bandlücken erscheinen in den Resonanzen nahezu unverändert, jedoch könnte auch eine starke Verschiebung der Energieniveaus bei gleichbleibender Bandlücke die Lebensdauer unabhängig vom gestiegenen Molekül-Metall-Abstand verlängern. Aus diesem Grund sind in Abschnitt 4.3 die HOMO-Niveaus der Heterosysteme 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc und 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc vermessen worden. Diese stimmen nahezu überein, weshalb ein Einfluss durch eine Verschiebung der Energieniveaus ausgeschlossen werden kann.

Zusammenfassend deuten die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen an 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc darauf hin, dass ab der fünften und sechsten Lage kein effizienter Transfermechanismus über den Grenzflächenzustand auf Grund des gestiegenen Molekül-Metall-Abstandes auftritt. Nachdem somit die Grenzen des in den letzten Abschnitten beschriebenen Transfermechanismus aufgezeigt wurden, werden im

nächsten Abschnitt zusammenfassend die zurückliegenden Ergebnisse kurz verglichen und in einen gemeinsamen Kontext eingeordnet.

6.6 Überblick und Diskussion der Transferzeiten

Der nachfolgende Abschnitt fasst die in den zurückliegenden Abschnitten bestimmten Transferzeiten zusammen und verdeutlicht dabei systematische Tendenzen.

Zusätzlich zu den vorgestellten Ergebnissen dieser Arbeit soll auch die in der Einleitung angesprochene Transferzeit aus der zweiten PTCDA-Lage von 2 ML PTCDA in den PTCDA/Ag(111)-Grenzflächenzustand mit eingeordnet werden. Dieser Transfer wurde von J. Zimmermann im Rahmen seiner Masterarbeit beobachtet und beschrieben [52]. Zuerst werden diese Ergebnisse kurz vorgestellt und teilweise neu ausgewertet. Anschließend erfolgt der zusammenfassende Vergleich aller Systeme.

6.6.1 2 ML PTCDA auf Ag(111)

In der Masterarbeit von J. Zimmermann [52] wurde das, auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzte, OPO-Lasersystem aufgebaut. Es konnte für 2 ML PTCDA eine Resonanz des Grenzflächenzustandes mit der Anregungsenergie des sichtbaren Laserimpulses festgestellt werden. Diese Anregungsenergie liegt in guter Übereinstimmung mit der Anregung von Exzitonen in der zweiten PTCDA-Lage. Die in der angesprochenen Arbeit aufgenommenen Transienten bei resonanter Anregung des PTCDA in der zweiten Lage bei ca. 2.37 eV sowie außerhalb der Resonanz von PTCDA bei einer Anregungsenergie von ca. 2.12 eV sind in Abb. 6.11 neu aufbereitet gezeigt. In der Arbeit [52] wurde aus diesen Transienten eine Transferzeit von ca. 29 fs extrahiert. Hierbei wurde jedoch die Korrelation bei der Anpassung zwischen der Lebensdauer des Grenzflächenzustandes und der Transferzeit vernachlässigt, d.h. es wurde versucht sowohl Transferzeit als auch Lebensdauer ohne Vorannahmen frei aus den Daten zu extrahieren. Gleichzeitig wurde zur Verifikation der so bestimmten Lebensdauer fälschlicherweise die Lebensdauer des PTCDA-Grenzflächenzustandes bei Raumtemperatur von $\tau = 53$ fs [51] zu Grunde gelegt, obwohl die Messungen bei tiefer Temperatur erfolgten.

Mit der korrekten Lebensdauer des Grenzflächenzustandes von PTCDA/Ag(111) bei tiefer Temperatur, d.h. unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff, von ca. $\tau_{\text{IS}} = 26$ fs [51] ergibt sich eine Transferzeit von $\tau_{\text{LUMO-IS}} = (59 \pm 11)$ fs. Zu Grunde liegt dieser Bestimmung ein einfaches Ratengleichungsmodell, das analog zum Modell von 2 ML TiOPc aus Gl. 6.1 aufgebaut ist. Wie in den bisherigen Abbildungen kennzeichnet eine grüne durchgezogene Kurve hinter den Messwerten in Abb. 6.4 das Gesamtergebnis der Anpassung. Die aus dem Metall besetzte, direkte Population des Grenzflächenzustandes wird über eine graue Kurve visualisiert. Die grüne Kurve mit

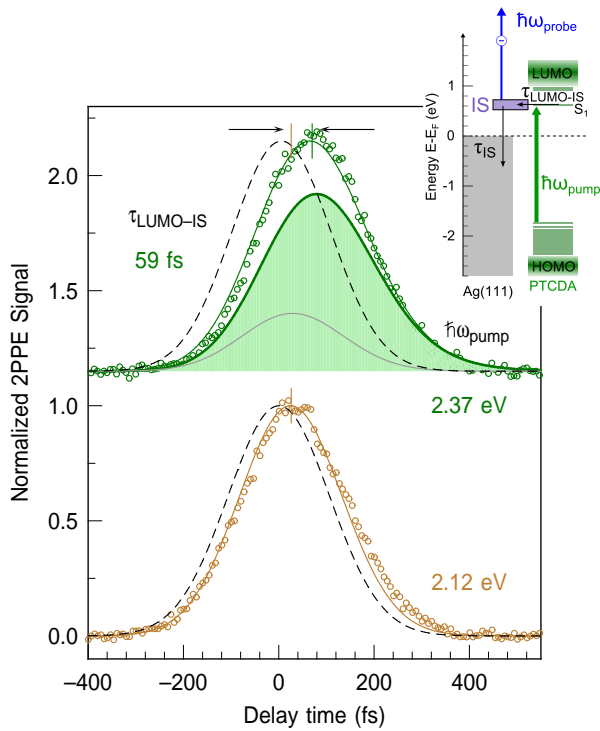


Abb. 6.11: Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen des Grenzflächenzustandes von 2 ML PTCDA auf Ag(111) in der Resonanz ($\hbar\omega_{\text{pump}} = 2.37$ eV) und außerhalb der Resonanz ($\hbar\omega_{\text{pump}} = 2.12$ eV). Die Daten stammen aus der Masterarbeit von J. Zimmermann [52] und werden hier neu ausgewertet. Es ergibt sich eine Transferzeit aus der zweiten PTCDA-Lage in den PTCDA-Grenzflächenzustand von 59 fs.

grün ausgefülltem Hintergrund entspricht der Transferkomponente aus der zweiten PTCDA-Lage in den PTCDA-Grenzflächenzustand.

6.6.2 Einordnung der Transferzeiten

Abb. 6.12 fasst die bestimmten Transferzeiten für die Systeme 2 ML TiOPc, 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc, 4 ML TiOPc und 2 ML PTCDA auf Ag(111) zusammen. Nicht explizit aufgeführt ist das System 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc aus Abschnitt 6.5, dessen Ergebnisse in Abb. 6.10 zusammengefasst wurden. Die energetische Anordnung der TiOPc- und PTCDA-HOMO-Positionen entstammt UPS-Messungen (siehe Abschnitt 4.3 und Referenz [102]). Die Position des LUMOs ist, mangels Alternativen, an IPES-Messungen von dickeren Schichten von PTCDA oder CuPc angelehnt [102]. Da für TiOPc keine IPES-Messungen bekannt sind, werden die CuPc-Werte als Anhaltspunkte verwendet. TiOPc und CuPc besitzen für wenige Lagen annähernd gleiche optische Bandlücken [6, 34], die sich nur um ca. 0.1 eV unterscheiden. Geht man davon aus, dass sich ebenso die Exzitonenbindungsenergien von CuPc und TiOPc nicht wesentlich unterscheiden, so erwartet man im Rahmen der Messgenauigkeit der IPES-Messungen für beide Systeme vergleichbare Energien der LUMO-Niveaus. Die energetische Position des TiOPc-Grenzflächenzustandes für Abb. 6.10 (a)-(c) entstammt Abschnitt 5, während die Energie des PTCDA-Grenzflächenzustandes aus der Literatur bekannt ist [17].

Die farbigen Pfeile in Abb. 6.12 visualisieren die optische Anregung von Singulett-

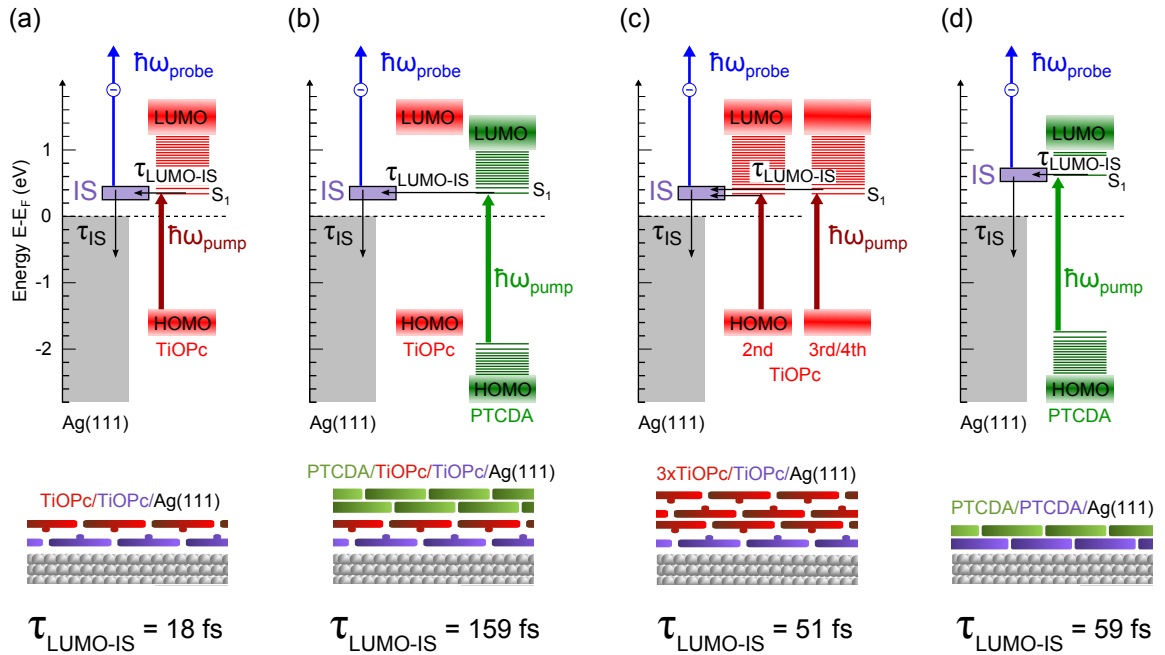


Abb. 6.12: Schematische Darstellung der Anregungsprozesse in verschiedenen Systemen in einer ausgewählten Resonanz sowie der zugehörigen extrahierten Transferzeit aus der Molekülschicht in den jeweiligen Grenzflächenzustand. S_1 wird in dieser Darstellung ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf die energetische Position des IS fixiert. Diese Anordnung dient der Visualisierung der energetischen Differenz zwischen HOMO, IS und optischer Anregung.

Exzitonen (S_1). Die Größe der Pfeile ist der zugehörigen optischen Bandlücke angepasst, welche in Form der Resonanzen des IS in den letzten Abschnitten beobachtet wurde und sich auch aus optischen Messungen ergibt [33, 34]. Die gestrichelten Bereiche füllen den Raum zwischen dem Pfeil der optischen Anregung, d.h. der optischen Bandlücke, und der HOMO-LUMO-Bandlücke, welche als Abschätzung der Transport-Bandlücke verstanden werden kann. Die Spitze des Pfeils der optischen Anregung zeigt in den schematischen Darstellungen auf die energetische Position des Grenzflächenzustandes IS. Durch diese Form der Darstellung soll die Differenz zwischen gemessener HOMO-Position gemäß UPS, Energie des Grenzflächenzustandes und optischer Anregungsenergie veranschaulicht werden.

Die in Abb. 6.12 aufgeführten Transferzeiten beziehen sich auf den Transfer aus der zweiten TiOPc-Lage (a), aus der dritten und vierten PTCDA-Lage (b) und aus der dritten und vierten TiOPc-Lage (c) in den TiOPc-Grenzflächenzustand für jeweils resonante Anregung der beteiligten Molekülschichten. Die Transferzeit aus der zweiten PTCDA-Lage in den PTCDA-Grenzflächenzustand ist in (d) gegeben. Insgesamt lassen sich aus den Daten drei Tendenzen isolieren, welche kurz ausgeführt werden sollen.

Abhängigkeit vom Molekül-Metall-Abstand

In den vergangenen Abschnitten wurde bereits mehrfach auf die beobachtete Abhängigkeit der Transferzeit vom Molekül-Metall-Abstand hingewiesen. Die lokale Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion des Grenzflächenzustandes schrumpft stark mit steigendem Abstand zur Metalloberfläche. Der Überlapp zwischen Molekülorbitalen und der Wellenfunktion des IS sollte daher mit steigendem Molekül-Metall-Abstand sinken, was wiederum zu einer größeren Transferzeit führt. Vergleicht man z.B. den Transfer aus der zweiten TiOPc-Lage in den Grenzflächenzustand $\tau_{\text{LUMO-IS}} = 18$ fs mit den Transferprozessen aus der dritten und vierten Lage in Abb. 6.12 (b) und (c), so sind diese Prozesse mit $\tau_{\text{LUMO-IS}} = 159$ fs und $\tau_{\text{LUMO-IS}} = 51$ fs deutlich länger. Die Messungen an 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc aus Abschnitt 6.5 offenbaren das Fehlen des Transfermechanismus aus der fünften und sechsten PTCDA-Lage in den TiOPc-Grenzflächenzustand. Dies entspricht dem Trend der erwarteten Abstandsabhängigkeit. Diese experimentell beobachtete Abstandsabhängigkeit bekräftigt somit die Grundannahme eines Transfermechanismus, in welchem der Überlapp der Molekülorbitale mit der Grenzflächenwellenfunktion einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz ausübt.

Abhängigkeit von der Molekülspezies sowie der energetischen Anordnung

Die Abstandsabhängigkeit allein kann die aufgeführten Trends erklären, aber gleichzeitig zeigen sich weitere große Unterschiede der Transferzeiten trotz annähernd gleicher Molekül-Metall-Abstände. Der Transfer aus der zweiten Lage TiOPc in den TiOPc-Grenzflächen läuft deutlich schneller ab als der Transfer aus der zweiten Lage PTCDA in den PTCDA-Grenzflächenzustand (siehe Abb. 6.12 (a) und (d)). Ebenso transferieren die Elektronen aus der dritten und vierten TiOPc-Lage in kürzerer Zeit in den TiOPc-Grenzflächenzustand als die Elektronen aus der dritten und vierten PTCDA-Lage der Heterostruktur (siehe Abb. 6.12 (b) und (c)). Diese Unterschiede befinden sich teilweise auf einer gleichen Größenordnung wie die beobachtete Abstandsabhängigkeit. Die gewählte Molekülspezies sowie die zugehörige charakteristische energetische Anordnung der Molekülniveaus beeinflusst demzufolge die Transferzeiten deutlich.

In Abschnitt 6.4 wurde bereits darauf hingewiesen, dass ein Teil der Unterschiede der Transferzeiten zwischen dem Heterosystem in Abb. 6.12 (b) und 4 ML TiOPc aus Abb. 6.12 (c) durch die fehlende Lokalisierung der Exzitonen in der dritten und vierten Lage-TiOPc hervorgerufen werden können. Für PTCDA auf TiOPc erwartet man hingegen auf Grund der Bandanordnung keine direkte Möglichkeit der Elektronen aus der dritten und vierten PTCDA-Lage in die zweite TiOPc-Lage zu gelangen. Diese Argumentation kann allerdings nicht die Unterschiede zwischen den Transferzeiten aus den zweiten Lagen TiOPc sowie PTCDA erklären (siehe Abb. 6.12 (a) und (d)). Diese Ergebnisse deuten auf eine generelle Tendenz einer längeren Transferzeit

unter der Beteiligung von PTCDA statt TiOPc hin. eine mögliche Erklärung könnten die energetischen Anordnungen der Molekülniveaus der unterschiedlichen Spezies im Vergleich zur energetischen Position des Grenzflächenzustandes liefern.

Die optischen Anregungen in Form der Pfeile in Abb. 6.12 sind nahezu resonant im HOMO-IS-Übergang im Falle von TiOPc (siehe Abb. 6.12 (a) und (c)), während für PTCDA eine Differenz auftritt [verdeutlicht durch den gestrichelten Bereich zwischen Pfeilende und HOMO in Abb. 6.12 (b) und (d)]. Versteht man die gemäß UPS bestimmten Energiepositionen des HOMO als Position des Lochs im energetischen Grundzustand des Moleküls, so zeigt eine Differenz auf, dass dieser Grundzustand nicht direkt eingenommen werden kann. Das Molekül muss folglich in einem entsprechenden Übergangszustand vorliegen und kann durch den Transfer des Elektrons in den Grenzflächenzustand nicht direkt in den Grundzustand übergehen. Entsprechend kann eine niedrigere Übergangswahrscheinlichkeit des Transfers erwartet werden. Dies könnte die erhöhten Transferzeiten aus den PTCDA-Lagen erklären.

Weiterführende Experimente könnten die Abhängigkeit von der energetischen Anordnung der Niveaus bekräftigen und systematisch aufklären. Eine Möglichkeit ergibt sich z.B. durch die Untersuchung weiterer Molekülspezies mit unterschiedlichen Energieniveaus. Alternativ könnte die Dispersion des Grenzflächenzustandes ausgenutzt werden. Dieser ändert seine Energie deutlich mit dem Parallelimpuls [vgl. Abb. 5.2 (b)], während die Energien der lokalisierten, molekularen Zustände nahezu konstant bleiben. Eine systematische Studie der Transferzeiten in Abhängigkeit des Parallelimpulses könnte somit dazu beitragen, die Energieabhängigkeit des Transfers aufzuklären. Hierbei muss allerdings die Parallelimpulsabhängigkeit der Dynamik von Grenzflächenzuständen berücksichtigt werden [125].

Einfluss der Donor/Akzeptor-Grenzfläche

Eine weitere interessante Beobachtung ist nicht in Abb. 6.12 dargestellt, wurde aber bereits in den Abschnitten 6.3 und 6.5 angesprochen und soll daher hier nur kurz zusammengefasst werden. Für 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc dominiert der Grenzflächenzustand die Dynamik in der zweiten Lage. Eine Anregung der zweiten TiOPc-Lage führt zu keinen sichtbaren Änderungen der Transienten oder Hinweisen auf einen Transfer von Elektronen aus dem TiOPc-Donator in den PTCDA-Akzeptor über die Donor-Akzeptor-Grenzfläche. Bei 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc hingegen fällt der Einfluss des Grenzflächenzustandes in der dritten und vierten Lage auf Grund der diskutierten Molekül-Metall-Abstands-Abhängigkeit deutlich abgeschwächt aus. Die experimentellen Daten aus Abschnitt 6.5 enthalten Hinweise auf einen Transfer von Elektronen bzw. eine Herausbildung von Charge-Transfer-Exzitonen über die Donor-Akzeptor Grenzfläche zwischen TiOPc und PTCDA. In der dritten und vierten Lage kann somit gemäß den Messungen an 4 ML TiOPc noch ein vergleichsweise schneller Transferkanal in den Grenzflächenzustand beobachtet werden. Dieser konkurriert bei

vorhandenem Akzeptor, in Form von PTCDA, allerdings mit einem Übergang der Elektronen oder Exzitonen über die Donor-Akzeptor-Grenzfläche.

6.7 Zusammenfassung

Im zurückliegenden Kapitel wurde für die Systeme 2 ML TiOPc, 4 ML TiOPc, 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc und 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc auf Ag(111) ein effizienter Transfermechanismus von Elektronen aus den Molekülschichten in den Grenzflächenzustand identifiziert. Dieser Transfer äußert sich in 2PPE-Spektren durch charakteristische Resonanzen der Intensität des TiOPc-Grenzflächenzustandes in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Diese Resonanzen entspringen direkt aus den optischen Resonanzen der beteiligten molekularen Ausgangszustände und spiegeln daher deren Verlauf wieder. Da TiOPc und PTCDA disjunkte optische Anregungsenergien des Singulett-Exzitons besitzen, lassen sich auch in den Heterosystemen PTCDA/TiOPc die Resonanzen des Grenzflächenzustandes und damit die unterschiedlichen Transferwege selektiv anregen und untersuchen.

Der Transfer in den Grenzflächenzustand wurde mit zeitaufgelöster 2PPE direkt verfolgt und mittels einer Transferzeit quantifiziert. Ein Vergleich der Transferzeiten aus den unterschiedlichen Schichten in den unterschiedlichen Systemen ermöglichte die Identifikation verschiedener systematischer Abhängigkeiten. Eine deutliche Abhängigkeit der Transferzeit ergibt sich vom Molekül-Metall-Abstand. Die Transfereffizienz sinkt mit steigendem Abstand. Dies bestätigt das angenommene Bild eines direkten Transfers aus den angeregten Molekülorbitalen in den Grenzflächenzustand, dessen Effizienz hauptsächlich durch den Überlapp der Wellenfunktionen determiniert wird. Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion des Grenzflächenzustandes fällt mit dem Abstand von der Molekül-Metall-Grenzfläche stark ab und verringert entsprechend die Effizienz, d.h. erhöht die Transferzeit.

In den Heterosystemen tritt die Separation der angeregten Elektronen über die Donor/Akzeptor Grenzfläche in Konkurrenz zum beobachteten Transfermechanismus über den Grenzflächenzustand. Die Ergebnisse zeigen, dass in der zweiten Lage die Dynamik durch den Grenzflächenzustand dominiert wird, während aus der dritten und vierten TiOPc-Lage Elektronen sowohl in den Grenzflächenzustand als auch über die Donor/Akzeptor-Grenzfläche in die fünfte/sechste Lage PTCDA transferieren.

Weitere systematische Tendenzen deuten auf eine Abhängigkeit von der beteiligten molekularen Spezies und deren charakteristischen Anordnung der molekularen Energieniveaus relativ zur energetischen Position des Grenzflächenzustandes hin. Je geringer die energetische Differenz zwischen angeregtem Ausgangszustand vor dem Transfer und relaxiertem Endzustand nach dem Transfer ist, desto effizienter verläuft der Transfer.

Kapitel 7

Bandstruktur der Bildpotentialzustände von TiOPc/Ag(111)

Das vorliegende Kapitel widmet sich der Beschreibung der Bandstruktur der Bildpotentialzustände von TiOPc/Ag(111). Hierbei soll der Einfluss der periodisch angeordneten TiO-Dipole auf den ersten Bildpotentialzustand aufgezeigt und erklärt werden. Bildpotentialzustände stellen ein interessantes theoretisches und experimentelles Modellsystem dar (siehe Grundlagen 2.4.2). Der erste Bildpotentialzustand von Ag(111) reagiert durch seine Lokalisierung an der Oberfläche besonders sensitiv auf adsorbatinduzierte elektronische Korrugation. Abb. 7.1 visualisiert dies. Schematisch gezeigt sind die auf der Silberoberfläche adsorbierten TiOPc-Moleküle der Monolage sowie die positiven Teile ihrer elektrostatischen Potentiale. Gleichzeitig skizziert ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ersten Bildpotentialzustandes. Während bereits

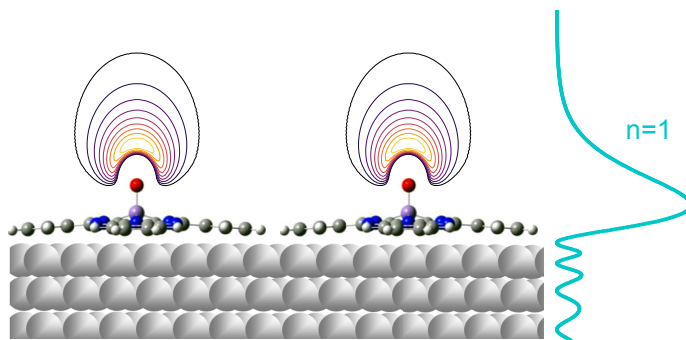


Abb. 7.1: Schematische Darstellung von TiOPc/Ag(111) mit dem repulsiven Anteil des elektrostatischen Potentials des intramolekularen TiO-Dipols. Ein Vergleich mit der skizzierten Wahrscheinlichkeitsdichte des ersten Bildpotentialzustandes (cyan) verdeutlicht den räumlichen Überlapp zwischen der Wellenfunktion des $n = 1$ und dem TiO-Dipol.

Messungen an unpolaren Phthalocyaninen auf Ag(111) in anderen Forschungsgruppen durchgeführt wurden [69, 71], fehlen bisher entsprechende Studien, die quantitativ den Einfluss intramolekularer Dipole in polaren Phthalocyaninen auf die elektronische Korrugation und Bandaufspaltung des ersten Bildpotentialzustandes auf Ag(111) behandeln. Moleküle mit polaren Gruppen sind darüber hinaus von besonderem Interesse, da die durch ihr Dipolmoment induzierte lokale Austrittsarbeitsänderung

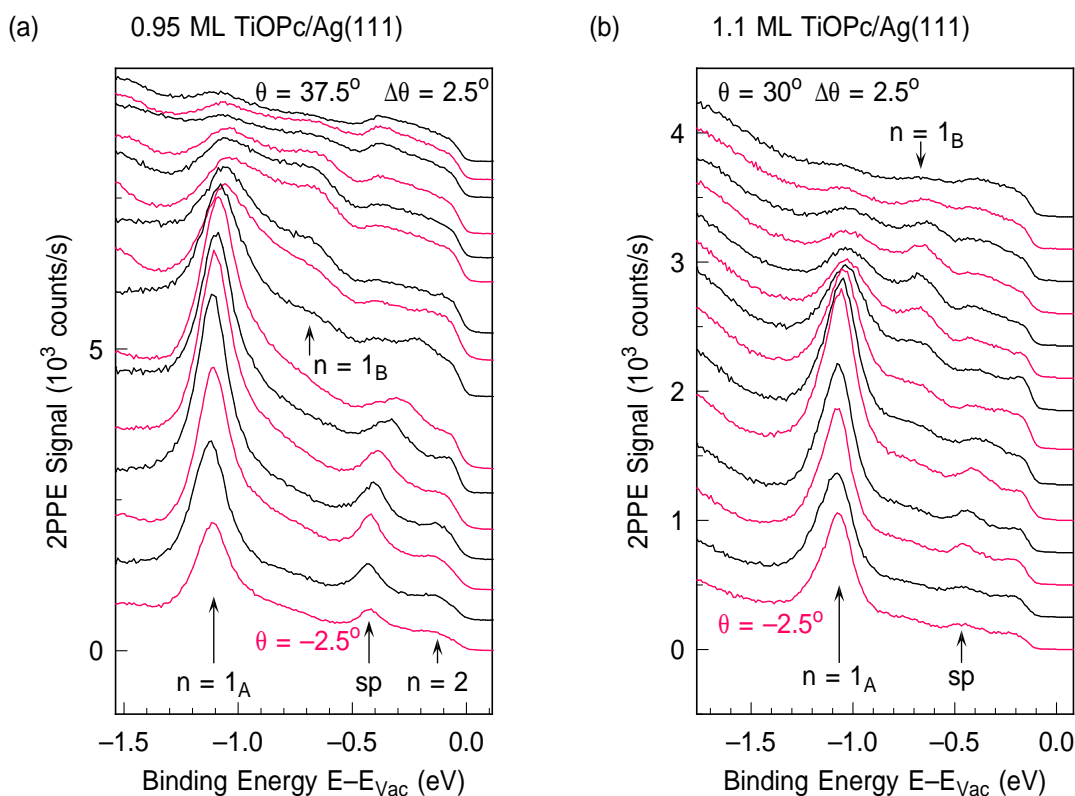


Abb. 7.2: 2PPE Spektroskopie von 0.95 ML TiOPc (a) und 1.1 ML TiOPc (b) auf Ag(111) für verschiedene Rotationswinkel Θ der Probe.

dazu genutzt werden kann, molekulare Energieniveaus an Grenzflächen zu verschieben [22, 23, 126, 127]. Dies eröffnet eine Vielzahl von funktionalen Gestaltungsmöglichkeiten für potentielle elektronische oder optoelektronische organische Bauelemente [24, 128, 129].

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss des TiO-Dipols auf die elektronische Korrelation durch einen direkten Vergleich mit komplementären Messungen an 1 ML CuPc/Ag(111) extrahiert. Zusätzlich wird ein elektrostatisches Modell entwickelt, das die Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes sowohl des unpolaren CuPc als auch des polaren TiOPc erklären kann. Darüber hinaus ermöglicht es das Modell, über eine Variation verschiedener Parameter wie der Dipolstärke oder des Molekül-Metall-Abstandes allgemein den Einfluss von intramolekularen Dipolen auf Bildpotentialzustände zu identifizieren und für noch nicht vermessene Systeme vorauszusagen.

7.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Abbildungen 7.2 und 7.3 zeigen aufgenommene 2PPE-Spektren für verschiedene Rotationswinkel Θ der Probe im energetischen Bereich der Bildpotentialzustände von ca. 0.95 ML TiOPc, 1.1 ML TiOPc und 1 ML CuPc auf Ag(111). Die Ener-

gieskala bezieht sich als Bindungsenergie auf das bestimmte Vakuumniveau der jeweiligen Probe. Das Vakuumniveau wurde hierbei aus der, in den obigen Spektren nicht gezeigten, niederenergetischen Abschneidekante der 2PPE-Spektren bestimmt. Die Energieskala gilt in der vorliegenden Normierung für unbesetzte Zustände, die durch die UV-Photonen besetzt und durch die sichtbaren Photonen photoemittiert werden.

Für 0.95 ML TiOPc/Ag(111) in Abb. 7.2 (a) beträgt das Vakuumniveau $E_{\text{Vac}} - E_{\text{Fermi}} = 4.52$ eV. Die Energieachse wurde auf diesen Wert skaliert. Die verwendete UV-Photonenenergie beläuft sich auf 4.49 eV bei einer Photonenenergie des sichtbaren Impulses von 2.05 eV. Für kleine Winkel Θ dominiert der Peak des ersten Bildpotentialzustandes $n = 1_A$ bei einer Bindungsenergie von ca. -1.11 eV das Spektrum. Auf diesen folgen ein weiterer Peak (sp) sowie der zweite Bildpotentialzustand $n = 2$ bei einer Bindungsenergie von ca. -0.13 eV in der Nähe der hochenergetischen Abschneidekante des 2PPE-Spektrums. Bei größeren Rotationswinkeln erscheint ein zusätzlicher Beitrag $n = 1_B$ bei höheren Energien als der erste Bildpotentialzustand $n = 1_A$ im Bindungsenergiebereich zwischen -0.7 und -0.6 eV. Die Namensgebung der Zustände erfolgt hier analog zu Caplins et al. [71]. Der mit sp bezeichnete Peak entstammt einem Zwei-Photonen-Prozess aus dem besetzten sp -Band des Silberfestkörpers, wobei das unbesetzte sp -Band als virtueller Zwischenzustand fungieren kann [105]. Das sp -Signal weist daher einen durch die Energiedispersion der sp -Bänder senkrecht zur Oberfläche definierten energetischen Verschiebung sowohl mit der sichtbaren als auch der UV-Photonenenergie auf und kann so eindeutig von den Bildpotentialzuständen unterschieden werden. Es erscheint als Beitrag des Silbersubstrates auch in den 2PPE-Spektren von 1.1 ML TiOPc und 1 ML CuPc auf Ag(111). Im letzteren Fall verschiebt auf Grund der im Vergleich zu TiOPc/Ag(111) stark geänderten Austrittsarbeit des CuPc/Ag(111) Systems die Position dieses sp -Zustandes in Abb. 7.3.

Bei 1.1 ML TiOPc/Ag(111), dargestellt in Abb. 7.2 (b), nimmt das Vakuumniveau einen Wert von ca. $E_{\text{Vac}} - E_{\text{Fermi}} = 4.45$ eV an. In diesen Messungen wurde eine UV-Photonenenergie von 4.33 eV kombiniert mit einer Photonenenergie des sichtbaren Impulses von 2.05 eV eingesetzt. Durch die niedrigere UV-Photonenenergie schiebt die hochenergetische Abschneidekante zu niedrigeren Energien und überlagert sich mit dem zweiten Bildpotentialzustand $n = 2$, wodurch dieser nicht mehr eindeutig identifiziert werden kann. Der erste Bildpotentialzustand $n = 1_A$ bei ca. -1.11 eV sowie der bei höheren Winkel zusätzlich auftretende Peak $n = 1_B$ im Bereich -0.7 bis -0.6 eV dominieren das Spektrum. Insgesamt zeigen sich, unter Berücksichtigung der gewählten Photonenenergien, keine signifikanten Unterschiede zwischen den Spektren von 0.95 und 1.1 ML TiOPc auf Ag(111).

Die Peaks der winkelabhängigen Spektren von 1 ML CuPc auf Ag(111), gezeigt in Abb. 7.3, weisen vergleichbare Charakteristika mit den zuvor diskutierten Peaks der TiOPc/Ag(111) Spektren auf, während das Vakuumniveau sich mit ca. 4.14 eV deutlich von TiOPc/Ag(111) unterscheidet. Die verwendete UV-Photonenenergie be-

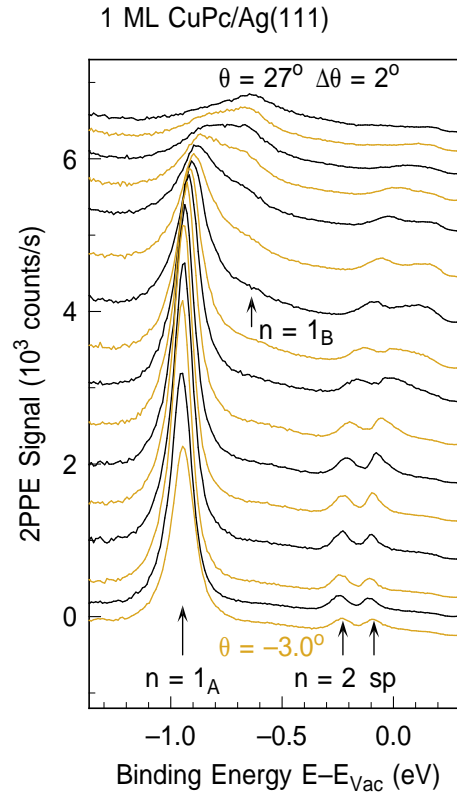


Abb. 7.3: 2PPE Spektroskopie von 1 ML CuPc auf Ag(111) für verschiedene Rotationswinkel Θ der Probe.

trug 4.34 eV bei einer Photonenenergie des sichtbaren Impulses von 2.06 eV. Wie bei TiOPc/Ag(111) werden die Spektren bei kleinen Rotationswinkeln vom ersten Bildpotentialzustand des CuPc/Ag(111) $n = 1_A$ dominiert. Die zugehörige Bindungsenergie beträgt ca. -0.95 eV. Der $n = 2$ dieses Systems tritt für niedrige Rotationswinkel bei einer Bindungsenergie von ca. -0.25 eV in den Spektren hervor. Bei höheren Rotationswinkeln erscheint oberhalb des $n = 1_A$ wiederum ein weiterer Zustand $n = 1_B$. Der energetische Abstand zwischen $n = 1_A$ und $n = 1_B$ ist für 1 ML CuPc/Ag(111) deutlich geringer als für die zuvor betrachteten TiOPc-Systeme.

Ein direkter Vergleich der gemessenen Systeme und der zugehörigen Bandstruktur erfolgt in Abbildung 7.4 (a) und (b). Die durch Anpassung gewonnene Bindungsenergie der beschriebenen Peaks ist gegen den, aus der kinetischen Energie sowie dem Rotationswinkel gemäß Abschnitt 2.1 Gleichung 2.3 berechneten, zugehörigen Parallelimpuls aufgetragen. Die in Abbildung 7.4 (a) und (b) gezeigten Abstände $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ sowie $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ dienen der Orientierung und entsprechen den Abständen der gleichnamigen Punkte in der ersten Brillouin-Zone eines quadratischen Gitters. Die erste Brillouin-Zone mit zugehörigen Punkten ist in Abb. 7.5 (a) skizziert. Zu Grunde liegt den eingezeichneten Abständen für TiOPc und CuPc/Ag(111) ein quadratisches Gitter mit einem Flächeninhalt der Einheitszelle im Realraum von 200 \AA^2 und somit Gittervektoren von

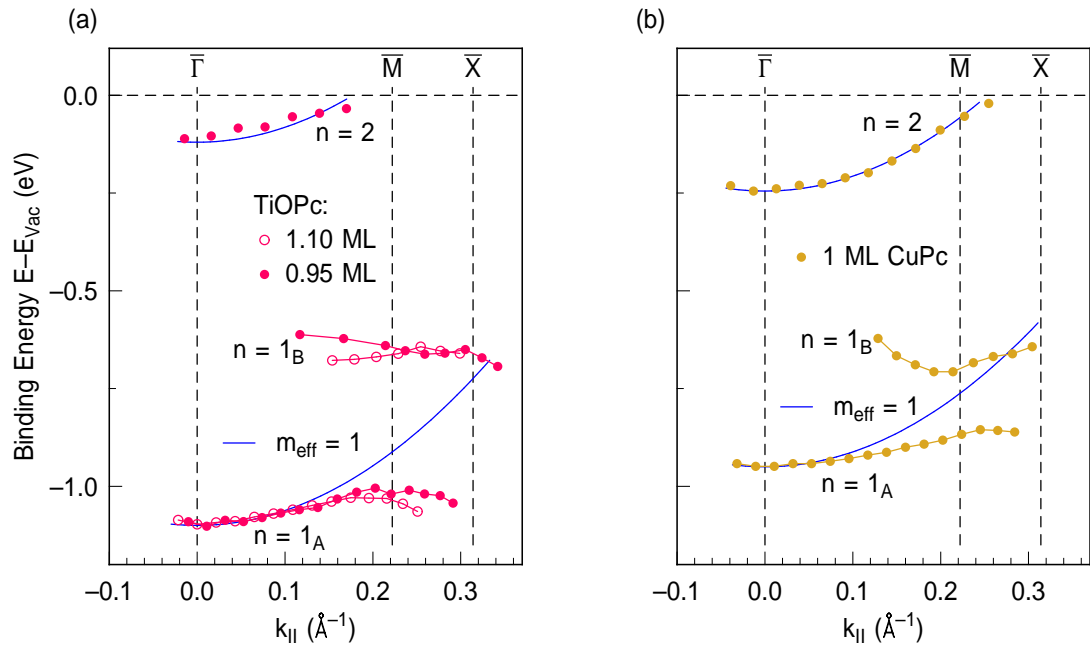


Abb. 7.4: Dispersionsschema im Bereich der Bildpotentialzustände $n = 1_A$, $n = 1_B$ sowie $n = 2$. (a) Dispersion an 0.95 ML sowie 1.1 ML TiOPc auf Ag(111). (b) Dispersion an 1 ML CuPc auf Ag(111).

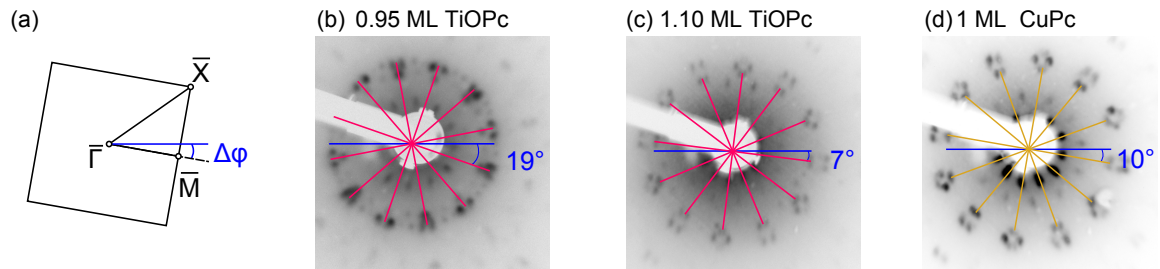


Abb. 7.5: Zu den Messserien aus Abb. 7.4 gehörige Probenorientierungen. (a) Schematische Darstellung der ersten Brillouin-Zone des quadratischen Gitters der Phthalocyanin-Monolagen mit charakteristischen Punkten und Definition des azimuthalen Rotationswinkels $\Delta\varphi$. (b)-(d) Den Messserien zugehörige LEED-Aufnahmen bei einer kinetischen Energie der gebeugten Elektronen von 20 eV. Die blauen Winkel geben die aus den LEED-Aufnahmen extrahierten azimuthalen Rotationswinkel $\Delta\varphi$ an.

ca. 14.14 Å Länge. Dies entspricht der P.O.L.-Struktur der TiOPc-Monolage [20]. Für 1.0 ML CuPc auf Ag(111) wurden vergleichbare Werte von ca. 192 Å berichtet [41]. Die blauen Kurven in Abbildung 7.4 (a) und (b) stellen parabolische Dispersionsrelationen mit einer effektiven Masse von eins dar. Diese effektive Masse erwartet man für Bildpotentialzustände auf unbedeckten einkristallinen Oberflächen, wie in den Grundlagen in Abschnitt 2.4 beschrieben.

Die zweiten Bildpotentialzustände $n = 2$ für 1 ML CuPc und TiOPc zeigen eine

Dispersion, die mit einer parabolischen Dispersion der effektiven Masse $m_{\text{eff}} = 1$ kompatibel ist. Ihre Bindungsenergie befinden sich mit ca. -0.25 eV sowie ca. -0.13 eV im Bereich der erwarteten theoretischen Bindungsenergie des zweiten Bildpotentialzustandes von ca. 0.21 eV ohne Quantendefekt (vgl. Grundlagen Abschnitt 2.4). Die Zustände $n = 1_A$ und $n = 1_B$ dispergieren geringer und weichen deutlich von einer einfachen parabolischen Dispersionsrelation ab. Die Mitte der Bandlücke zwischen den Bändern $n = 1_A$ und $n = 1_B$ schneidet sowohl für TiOPc als auch für CuPc die eingezeichnete Parabel im Bereich von \bar{M} bis \bar{X} , d.h. im Bereich des Randes der Brillouin-Zone. Zusätzlich hat $n = 1_B$ in beiden Systemen ein Intensitätsmaximum in diesem Gebiet. Beide Beobachtungen deuten auf einen gemeinsamen Ursprung der Bänder $n = 1_A$ und $n = 1_B$ als Bandaufspaltung aus einem parabolisch dispergierenden, ungestörten ersten Bildpotentialzustand der unbedeckten Probe hin.

Bevor die bisherigen Beobachtungen zusammengefasst und das weitere Vorgehen zur Modellbildung beschrieben wird, soll an dieser Stelle noch auf die Probenorientierung hingewiesen werden. Experimentell bedingt unterscheidet sich diese Orientierung in allen drei Messserien. Mit der eingesetzten Methode der 2PPE misst man eindimensionale Schnitte im zweidimensionalen k_x - k_y Impulsraum parallel zur Probenoberfläche. Zusätzlich erlaubt die Ag(111) Oberfläche auf Grund ihrer Symmetrie um 60° rotierte Domänen. Die gemessene Bandstruktur setzt sich aus eindimensionalen Schnitten dieser Domänen zusammen. In Abb. 7.5 (a) ist die erste Brillouin-Zone der nahezu quadratischen Gitter der Phthalocyanin-Monolagen schematisch dargestellt. Der Winkel $\Delta\varphi$ beschreibt die azimuthale Rotation der Messrichtung gegenüber der Symmetrierichtung $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} . Dieser lässt sich aus LEED-Messungen bestimmen. Abb. 7.5 (b)-(d) zeigt LEED-Aufnahmen der drei vermessenen Systeme bei einer kinetischen Energie der gebeugten niederenergetischen Elektronen von ca. 20 eV. Der aus diesen Messungen jeweils bestimmte azimuthale Rotationswinkel $\Delta\varphi$ ist in blau angegeben und beträgt für die 0.95 ML-TiOPc Messung 19° , für die 1.1 ML TiOPc Messung 7° und für die CuPc Messung 10° . Ein Vergleich der 0.95 ML und 1.1 ML TiOPc Messungen in Abb. 7.4 (a) deutet bereits darauf hin, dass die unterschiedlichen azimuthalen Rotationswinkel auf Grund der Mittelung über die verschiedenen Domänen keine signifikanten Unterschiede in den Dispersionen verursachen. Die in den nächsten Abschnitten durchgeführten Modellrechnungen werden dies bestätigen.

Zusammenfassend konnten sowohl für die TiOPc als auch die CuPc Monolage auf Ag(111) drei Bänder ($n = 1_A$, $n = 1_B$ und $n = 2$) in der unbesetzten Bandstruktur identifiziert werden, die Charakteristika von Bildpotentialzuständen aufweisen. Eine unerwartete Dispersion offenbaren hierbei die Bänder $n = 1_A$ und $n = 1_B$. Diese weichen deutlich von der für Bildpotentialzuständen erwarteten parabolischen Dispersion mit einer effektiven Masse $m_{\text{eff}} = 1$ ab. Insbesondere deutet die Winkelabhängigkeit ihrer Intensitäten und Energien auf einen gemeinsamen Ursprung in der Bandaufspaltung eines Bandes hin. Als ursprüngliches Band bietet sich auf Grund der energetischen Position und Dispersion das Band des ersten Bildpotentialzustan-

	TiOPc	CuPc	CuPc	FePc	H ₂ Pc	CoPc
Quelle			[69]	[69]	[71]	[71]
$E_B(n = 1_A)$ (eV)	-1.11	-0.95	-0.87	-0.85	-0.93	-0.90
$E_B(n = 2)$ (eV)	-0.13	-0.25	-0.16	-0.13	-0.18	-0.20
$\Delta E_{\text{gap}}(1_A, 1_B)$ (eV)	0.35	0.15	0.15	0.20	0.26	0.16
$E_{\text{Vac}} - E_{\text{Fermi}}$ (eV)	4.52	4.14	4.15	4.15	4.15	4.15

Tab. 7.1: Vergleich der experimentell gemessenen Bandstrukturen der Bildpotentialzustände von TiOPc und CuPc auf Ag(111) mit Messungen aus der Literatur für CuPc, FePc, H₂Pc und CoPc auf Ag(111). $E_B(n = 1_A)$ und $E_B(n = 2)$ sind die Bindungsenergien des $n = 1_A$ und des $n = 2$ am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. $\Delta E_{\text{gap}}(1_A, 1_B)$ bezeichnet den minimalen Abstand der Bänder 1_A und 1_B in der Nähe des \bar{M} -Punktes und beschreibt die Bandaufspaltung. $E_{\text{Vac}} - E_{\text{Fermi}}$ entspricht der bisherigen Notierung des Vakuumniveaus. Das polare TiOPc weist deutlich höhere Werte von $E_B(n = 1_A)$, $\Delta E_{\text{gap}}(1_A, 1_B)$ und $E_{\text{Vac}} - E_{\text{Fermi}}$ im Vergleich zu den unpolaren Phthalocyaninen auf.

des der unbedeckten Metalloberfläche an. Zusätzlich zur Bandaufspaltung, kann auch eine systematische Abweichung der Bindungsenergie beobachtet werden. Während die Bindungsenergie des $n = 1_A$ für 1 ML CuPc/Ag(111) mit -0.95 eV um -0.1 eV von der, ohne Quantendefekt, erwarteten theoretischen Bindungsenergie des ersten Bildpotentialzustandes von -0.85 eV abweicht, erhöht sich die Bindungsenergie für TiOPc weiter auf -1.11 eV, was einer Differenz zur ungestörten Energie des ersten Bildpotentialzustandes von -0.26 eV entspricht. Gleichsam steigt der energetische Abstand zwischen $n = 1_A$ und $n = 1_B$, d.h. die Größe der Bandaufspaltung, bei einem Vergleich von CuPc zu TiOPc.

Eine Bandaufspaltung des ersten Bildpotentialzustandes wurde in der Literatur bereits für CuPc, CoPc, H₂Pc und FePc auf Ag(111) beschrieben [69, 71]. Tabelle 7.1 vergleicht die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen experimentellen Ergebnisse an TiOPc und CuPc auf Ag(111) (Spalte 1 und 2) mit den bereits bekannten Messungen an Phthalocyaninen auf Ag(111) aus der Literatur (Spalte 3-6). $E_B(n = 1_A)$ und $E_B(n = 2)$ bezeichnen die Bindungsenergien des $n = 1_A$ und $n = 2$ am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Die Bandaufspaltung wird über $\Delta E_{\text{gap}}(1_A, 1_B)$, den minimalen Abstand der Bänder in der Nähe des \bar{M} -Punktes, quantifiziert. Ebenso werden in der Tabelle die Energien der Vakuumniveaus bezogen auf die Fermi-Energie, $E_{\text{Vac}} - E_{\text{Fermi}}$, für alle Systeme angegeben. Der Vergleich der Werte in der Tabelle zeigt den Sonderstatus des polaren TiOPc gegenüber den unpolaren Phthalocyaninen auf. Sowohl $E_B(n = 1_A)$, $\Delta E_{\text{gap}}(1_A, 1_B)$ als auch $E_{\text{Vac}} - E_{\text{Fermi}}$ von TiOPc/Ag(111) übertreffen deutlich die jeweiligen Werte der unpolaren Pc/Ag(111).

Im nachfolgenden Abschnitt wird ein Modell zur Beschreibung des ersten Bildpotentialzustandes entwickelt, das die Bandstruktur und damit sowohl die Änderung der Bindungsenergie als auch die Bandaufspaltung in den Systemen TiOPc/Ag(111)

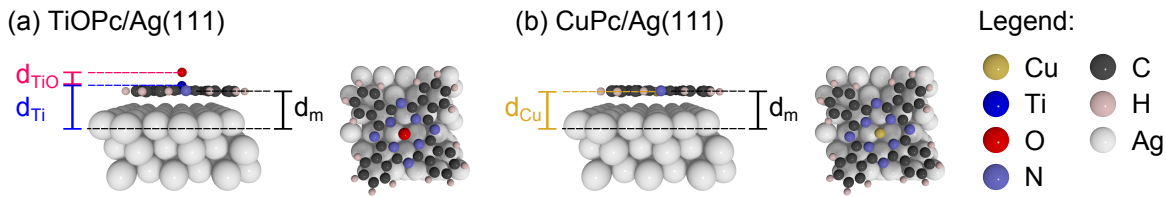


Abb. 7.6: Atome der in den DFT-Rechnungen verwendeten Einheitszellen der Systeme (a) TiOPc/Ag(111) und (b) CuPc/Ag(111) in Seiten- und Draufsicht. Die bezeichneten Abstände d_m , d_{Ti} , d_{Cu} und d_{TiO} werden aus den DFT-Rechnungen bestimmt und gehen in die weitere Modellierung ein.

sowie CuPc/Ag(111) herleiten kann. Zusätzlich wird am Modell herausgearbeitet werden, welche Rolle die polare TiO-Gruppe hierbei spielt und wie sie die zusätzliche Erhöhung der Bandaufspaltung, des Vakuumniveaus und der Bindungsenergie beim Vergleich von CuPc zu TiOPc herbeiführt.

7.2 Modellierung der Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes

Im Folgenden wird die Modellierung der Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes von CuPc/Ag(111) und TiOPc/Ag(111) vorgestellt. Hierzu werden zuerst Auszüge aus Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) von Antón Brión Ríos aus der Gruppe von Daniel Sanchez-Portal (DIPC und CFM San Sebastian, Spanien) präsentiert. Diese Rechnungen dienen als Quelle verschiedener struktureller Parameter. Hierauf folgt eine vollständige Einführung des entwickelten Modells sowie der zugrunde liegenden Ladungsträgerverteilungen zur Beschreibung der Moleküle. Die Modellierung basiert auf einem Ansatz, der ein Modellpotential für das Bildpotential der unbedeckten Oberfläche verwendet. Auf dieses wird ein rein elektrostatisches Potential, das sich aus der gewählten intramolekularen Ladungsträgerverteilung ergibt, aufaddiert. Die Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes im auf diese Weise konstruierten Gesamtpotential wird berechnet. Die aus der Modellierung extrahierten Bandstrukturen werden anschließend diskutiert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Im Verlaufe dieser Diskussion wird insbesondere der Einfluss der polaren TiO-Gruppe herausgearbeitet. Darüber hinaus ermöglicht das Modell es direkt, die entscheidenden, zur Bandstrukturänderung in den betrachteten Systemen beitragenden, Faktoren zu isolieren und allgemeine Vorhersagen durch eine systematische Variation der Parameter zu treffen.

7.2.1 Strukturelle Konstanten aus DFT-Rechnungen

Dieser Abschnitt wirft einen kurzen Blick auf DFT-Strukturrechnungen der CuPc und TiOPc Monolage auf Ag(111). Aus den DFT-Strukturrechnungen werden geometrische Parameter wie die Adsorptionshöhe der Moleküle und intramolekulare Abstände der Atome extrahiert, welche im, in den nachfolgenden Abschnitten entwickelten, Modell zum Einsatz kommen werden.

Abbildung 7.6 zeigt die in einer Einheitszelle der DFT-Strukturrechnungen auftretenden Atome. Die rechteckige Einheitszelle orientiert sich an einer 5×3 Überstruktur der Ag(111)-Oberfläche und hat eine Ausdehnung von ca. $14.4 \times 14.97 \text{ \AA}^2$ parallel zur Oberfläche. Bei den Rechnungen muss senkrecht zur Oberfläche eine Schicht des Systems sowie ausreichend Vakuum berücksichtigt werden, um das Problem physikalisch richtig beschreiben zu können. Die maximale Ausdehnung wird hierbei vom Rechenzeit- und Speicherbedarf limitiert. Da sich ab ca. 40 \AA keine Änderungen der Strukturparameter mehr ergaben, wurde dieser Wert als Ausdehnung der Einheitszelle senkrecht zur Oberfläche gewählt. Die im Vakuum platzierte Schicht besteht aus drei Lagen Silberatomen als Substrat, welches von einer Seite durch das jeweilige Molekül bedeckt ist. Sie beinhaltet folglich 90 Silber-, 32 Kohlenstoff-, 16 Wasserstoff-, 8 Stickstoff- und ein Kupfer- bzw. Titan- und Sauerstoffatom. Die einseitige Bedeckung der Schicht verursacht eine Asymmetrie in den periodischen Berechnungen. Unterscheiden sich die Austrittsarbeiten beider Seiten, führt dies zu einem elektrischen Feld innerhalb der Vakuumregion der Einheitszelle. Um dies zu unterbinden, wurde ein Dipolkorrekturbeitrag in der Mitte der Vakuumregion eingefügt [130, 131].

Die DFT-Strukturrechnungen ergeben sowohl für TiOPc/Ag(111) als auch für CuPc/Ag(111) einen Abstand der Molekülebene von der obersten Silberschicht von $d_m = 3.28 \text{ \AA}$. Die Molekülebene wird hierbei als Mittelwert der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffatome eines Moleküls definiert. Der Abstand der Metallatome beläuft sich auf $d_{\text{Ti}} = 3.95 \text{ \AA}$ bzw. $d_{\text{Cu}} = 3.18 \text{ \AA}$. Folglich steht das Ti-Atom stärker als das Cu-Atom aus der molekularen Ebene hervor, wie dies auch in Abb. 7.6 zu erkennen ist. Der Abstand des Titan- und Sauerstoffatoms der TiO-Gruppe beträgt $d_{\text{TiO}} = 1.68 \text{ \AA}$. Zusätzlich zu der Optimierung der atomaren Positionen wurde auch das lokale elektrostatische Potential der Systeme berechnet. Ein zweidimensionaler Schnitt durch das Potential an der jeweiligen Position des zentralen Metallatoms ist in Abbildung 7.7 für beide Systeme dargestellt. Das Vakuumniveau auf der Seite des Moleküls definiert den Nullpunkt des Potentials. Das gezeigte Potential beinhaltet auch lokale Beiträge der verwendeten Pseudopotentiale der Atome. Diese Pseudopotentiale haben im vorliegenden Fall Tiefen von bis zu -50 eV . Die Farbdarstellung in Abb. 7.7 berücksichtigt keine weiteren Abstufungen für Potentialenergien kleiner -1.5 eV , damit trotz der Pseudopotentiale der elektrostatische Beitrag der TiO-Gruppe und damit der entscheidende Unterschied zwischen den Systemen TiOPc/Ag(111) und CuPc/Ag(111) erkennbar bleibt. Der direkte Vergleich der Systeme in Abb. 7.7 (a) und (b) lässt

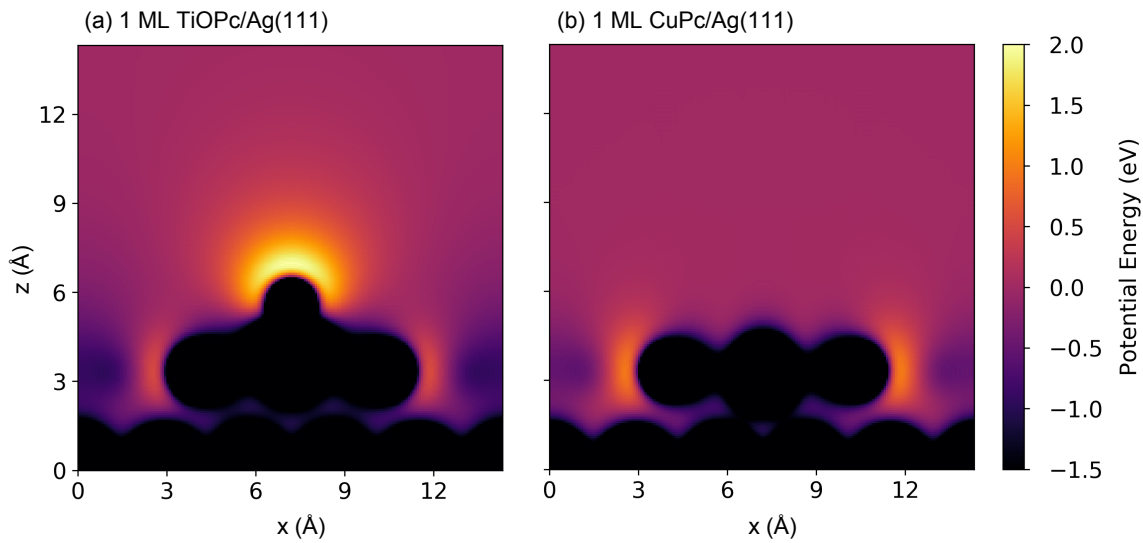


Abb. 7.7: Lokales elektrostatisches Potential inklusive lokaler Pseudopotentiale der Atome für die Systeme (a) TiOPc/Ag(111) und (b) CuPc/Ag(111). Gezeigt sind zweidimensionale Schnitte des dreidimensionalen Potentials an der Position der jeweiligen Metallatome der Phthalocyanine. Die verwendete Farbdarstellung differenziert nicht für Energien kleiner -1.5 eV. Der Nullpunkt der z -Achse ist auf die Mitte der obersten Silberlage normiert. Der Beitrag des TiO-Dipols zum elektrostatischen Potential in (a) ist im Vergleich zu (b) deutlich zu erkennen.

deutlich die durch den TiO-Dipol hervorgerufene Korrugation des elektrostatischen Potentials erkennen.

7.2.2 Ladungsträgerverteilung der Modellierung

Ladungsträgerverteilungen für sowohl CuPc als auch TiOPc bilden den Startpunkt der Modellierung. Aus ihnen wird jeweils ein elektrostatisches Potential berechnet, welches auf ein Modell-Bildpotential addiert wird. Die Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes ergibt sich aus dem so generierten Gesamtpotential für das jeweilige Molekülsystem. Alle freien Parameter des Modells gehen bereits in die Ladungsträgerverteilung ein. Im Folgenden werden die gewählten Parameter, die eingesetzten Verteilungsfunktionen sowie die daraus resultierenden Ladungsträgerverteilungen vorgestellt.

Auswahl der Ladungsträgerverteilung

Bevor die gewählten Ladungsträgerverteilungen im Detail besprochen werden, wird im Folgenden kurz auf deren zu Grunde liegende Motivation eingegangen. Ein Punktdipol stellt die einfachste Approximation eines Dipols dar. Abb. 7.8 (a) zeigt eine schematische Repräsentation eines Punktdipols. Der Abstand der Ladungen wird durch

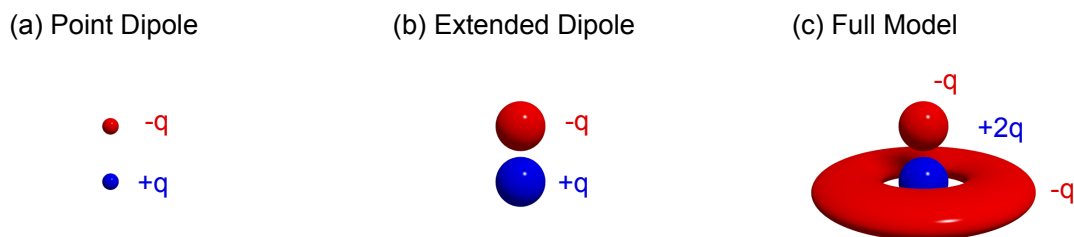


Abb. 7.8: Schematische Darstellung möglicher Ansätze zur Modellierung des polaren TiOPc-Moleküls. (a) Punktdipol. (b) Ausgedehnter Dipol. (c) Verwendetes Modell aus ausgedehntem Dipol kombiniert mit einem Torus. Die kugelförmige negative und positive Ladung werden dem Sauerstoff- bzw. dem Titanatom zugeordnet. Die torusförmige negative Ladung modelliert das Molekülgerüst.

die strukturellen Parameter aus den DFT-Rechnungen fixiert. Die experimentell bestimmte, vom TiO-Dipol verursachte Austrittsarbeitsänderung setzt die Dipolstärke pro Fläche fest. Versucht man über einen Punktdipol, die experimentellen Ergebnisse an TiOPc/Ag(111) zu beschreiben, so ist dies nicht möglich. Für einen Punktdipol ist die Korrugation bei gegebener Dipolstärke pro Fläche konstant und maximal. Dies gilt entsprechend auch für die durch ihn verursachte Bandaufspaltung. Diese entspricht nicht der experimentellen Bandaufspaltung.

Ein ausgedehnter Dipol beschreibt das System realistischer und ist in Abb. 7.8 (b) skizziert. Durch die Ausdehnung der Ladungen entsteht eine größere Unabhängigkeit zwischen Korrugation und gemittelter Dipolstärke pro Fläche. Anschaulich wird dies am Grenzfall eines über die gesamte Fläche der Einheitszelle ausgedehnten Dipols deutlich. Dieser verursacht analog zu geladenen parallelen Platten einen Dipol pro Fläche ohne Korrugation des elektrostatischen Potentials. Ein ausgedehnter Dipol kann die experimentell gemessene Bandstruktur besser beschreiben, jedoch werden hierbei die Ausdehnungen der Ladungsverteilungen im Vergleich zu den Atomradien unphysikalisch klein. Des Weiteren liefert dieser Ansatz keinen Beitrag zum Verständnis der bei CuPc/Ag(111) beobachteten Aufspaltung.

Für die nachfolgende Modellierung wird der ausgedehnte Punktdipol aus diesem Grund um einen negativ geladenen Torus mit elliptischer Grundfläche erweitert. Abb. 7.8 (c) zeigt eine schematische Darstellung dieser Ladungsträgerverteilung. Durch den zusätzlichen Torus erhöht sich bei gegebener Dipolstärke und physikalisch realistischer Ausdehnung die Korrugation. Darüber hinaus lässt sich dieser Ansatz auch auf das unpolare CuPc übertragen, indem der ausgedehnte Dipol durch eine ausgedehnte positiv geladene Kugel im Torus ersetzt wird. Im nachfolgenden Kapitel wird gezeigt, dass dieser Ansatz die experimentellen Daten sowohl von TiOPc als auch von CuPc gut reproduzieren und erklären kann.

Physikalisch-chemisch lässt sich der Ansatz der Ladungsverteilung über die chemischen Bindungen in den Phthalocyaninen motivieren. Das zentrale Metallatom in Me-

tall-Phthalocyaninen ersetzt die zwei zentralen Wasserstoffatome des unsubstituierten H₂Pc-Phthalocyanins. Bezogen auf die Polarität der entstehenden Bindung fungiert das Metallatom als Elektronendonator mit einer Wertigkeit von II und die Stickstoffatome bzw. das π -Elektronensystem des Moleküls als Elektronenakzeptor. Bei TiOPc tritt zusätzlich noch eine Polarität durch die TiO-Bindung zwischen dem Titan- und dem Sauerstoffatom auf. In TiOPc lässt sich dem Titanatom somit eine Wertigkeit von IV zuordnen. In einer rein elektrostatischen Vorstellung erwartet man folglich eine positive Ladung an der Position des Metallatoms. In einer vereinfachten Betrachtung sollte diese für das Titanatom des TiOPc ungefähr doppelt so groß sein wie für das Kupferatom des CuPc. Diesem Bild folgend verteilt sich eine negative Ladung über das Molekülgerüst. Der Torus im Modell approximiert diese. Für CuPc resultiert aus diesen beiden Komponenten die Ladungsneutralität der Gesamtverteilung. Für TiOPc stellt eine weitere, negative Ladung, die das Sauerstoffatom repräsentiert, die Ladungsneutralität her.

Ladungsverteilung am CuPc

Die Ladungsträgerverteilung für CuPc setzt sich als Summe aus zwei Komponenten zusammen. Bei der ersten Komponente handelt es sich um eine in drei Dimensionen abfallende Gaußverteilung gemäß (7.1). Diese repräsentiert die positive Ladung des Cu-Atoms. Eine torusförmige Gauß-Verteilung mit elliptischer Grundfläche bildet die zweite Komponente und stellt die negative Ladung des Molekülgerüsts dar (vgl. Formel (7.2) sowie (7.3)). Die Gesamtverteilung ergibt sich aus einer gewichteten Addition der beiden Komponenten gemäß Gleichung (7.4).

$$G(\vec{r}, \vec{r}_{\text{Me}}, w) = \exp\left(-(\vec{r} - \vec{r}_{\text{Me}})^2 \frac{\ln(2)}{w^2}\right) \quad (7.1)$$

$$T_{\text{mol}}(\vec{r}, \vec{r}_m, R, w_a, w_b) = \exp\left(-r_{\text{tor}}^2(\vec{r}, \vec{r}_m, R, w_a, w_b) \ln(2)\right) \quad (7.2)$$

$$r_{\text{tor}}(\vec{r}, \vec{r}_m, R, w_a, w_b) = \left| \left((\vec{r} - \vec{r}_m) - \frac{R}{\sqrt{1 + \left(\frac{y - y_m}{x - x_m}\right)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{y - y_m}{x - x_m} \\ 0 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \frac{1}{w_a} \\ \frac{1}{w_b} \\ \frac{1}{w_b} \end{pmatrix} \right| \quad (7.3)$$

$$\rho_{\text{CuPc}}(\vec{r}) = c_1 (G(\vec{r}, \vec{r}_{\text{Cu}}, w) - k_1 T_{\text{mol}}(\vec{r}, \vec{r}_m, R, w_a, w_b)) \quad (7.4)$$

\vec{r} steht hierbei für die Ortskoordinate. \vec{r}_{Me} bezeichnet die Position des zentralen Metallatoms, d.h. für ρ_{CuPc} die Position des Kupferatoms \vec{r}_{Cu} . \vec{r}_m ist das Zentrum des Molekülgerüsts. w definiert die Ausdehnung und entspricht der Hälfte der Halbwertsbreite der Gauß-Verteilung. R ist der Radius der torusförmigen Gauß-Verteilung. w_a und w_b sind die halben Breiten der elliptischen Grundflächen des Torus. Diese legen

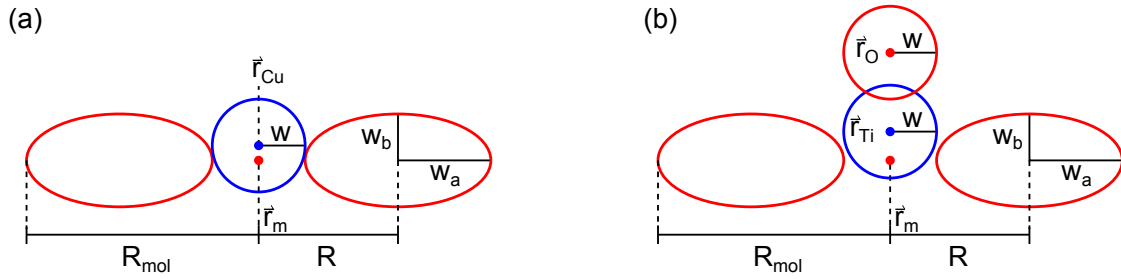


Abb. 7.9: Schematische Darstellung der geometrischen Parameter der Ladungsträgerverteilungen. (a) Schematischer xz-Schnitt durch die CuPc Ladungsverteilung $\rho_{\text{CuPc}}(\vec{r})$. Als durchgezogene farbige Linien sind die halben Funktionswerte, d.h. die Ränder der Halbwertsbreiten, der Teilverteilungen skizziert. Blaue Linien markieren eine ursprünglich positive und rote Linien eine negative Verteilung. Farbige Punkte bezeichnen zu den angegebenen Vektoren gehörige Positionen. (b) Schematischer xz-Schnitt durch die TiOPc Ladungsverteilung $\rho_{\text{TiOPc}}(\vec{r})$. Ein zusätzliches negatives Teilgebiet repräsentiert das Sauerstoffatom des TiOPc.

in der torusförmigen Gauß-Verteilung die Hälfte der Halbwertsbreite in radialer bzw. z-Richtung fest. Die Konstante c_1 skaliert die Gesamtladung, während das Ladungsverhältnis zwischen Kupferatom und Molekülgerüst über die Konstante k_1 gewählt werden kann. Die Parameter R , w_a und w_b , die die Ausdehnung der torusförmigen Verteilung bestimmen, werden auf einen unabhängigen Parameter R_{mol} gemäß den Abhängigkeiten (7.5) reduziert.

$$R = \frac{1}{2} (R_{\text{mol}} + w) \quad w_a = \frac{1}{2} (R_{\text{mol}} - w) \quad w_b = w \quad (7.5)$$

R_{mol} bestimmt in dieser Definition die radiale Ausdehnung des Torus und bezeichnet die Strecke vom Zentrum bis zum Rand der äußeren radialen Halbwertsbreite, d.h. $R_{\text{mol}} = R + w_a$. Der innere Rand der radialen Halbwertsbreite wird dem Rand des Metallatoms gleichgesetzt, da $R - w_a = w$. Abb. 7.9 (a) fasst die erläuterten geometrischen Parameter in einer schematischen Darstellung zusammen.

Die so definierten geometrischen Parameter \vec{r}_m , \vec{r}_{Cu} und R_{mol} werden aus den in den DFT-Rechnungen gewonnenen Strukturdaten extrahiert. Da die nachfolgenden Rechnungen periodische Randbedingungen parallel zur Oberfläche, d.h. in x-y-Richtung, aufweisen, werden \vec{r}_m und \vec{r}_{Cu} bereits durch die in Abschnitt 7.2.1 eingeführten Abstände senkrecht zur Oberfläche, d_m bzw. d_{Cu} , vollständig festgelegt. $z = 0$ wird auf die oberste Silberlage fixiert. R_{mol} wird als der, aus den DFT-Daten gewonnene, laterale Abstand vom Zentrum des Molekülgerüsts zu den äußeren Stickstoffatomen, zuzüglich des ca. 1.55 Å Stickstoff-Van-der-Waals-Radius [132], definiert. R_{mol} beläuft sich hiernach auf ca. 4.95 Å. Durch diese Definition erhält man die gewünschte Verteilung über das zentrale Molekülgerüst bzw. die Stickstoffatome. Die Festlegung auf diese Definition führt zu keinen Einschränkungen und hat keine entscheidenden Auswirkungen auf das Endergebnis, da es sich bei R_{mol} um keinen kritischen Parameter für

das elektrostatische Potential sowie die Bandstruktur handelt. Die Abhängigkeit der Bandstruktur von den Parametern wird in Abschnitt 7.2.6 im Detail erläutert.

Der physikalisch-chemischen Motivation folgend soll der Betrag der negativen Ladung auf dem Molekülgerüst der positiven Ladung auf dem Kupferatom entsprechen. Erreicht wird dies über die entsprechende Wahl der Konstanten k_1 . Um mit ρ_{CuPc} eine stetige Verteilung zu erhalten, werden die einzelnen positiven und negativen Verteilungen G und T_{mol} aufaddiert. Eine Betrachtung der Ladung der Einzelverteilungen ist folglich nicht ausreichend, sondern es muss das Verhältnis zwischen Negativ- und Positivanteil der Ladung der Gesamtverteilung ρ_{CuPc} auf 1 über die Wahl von k_1 optimiert werden. Diese Optimierung erfolgt numerisch.

Bisher noch nicht diskutiert wurden der Parameter w und die Konstante c_1 . Die Konstante c_1 wird numerisch so bestimmt, dass die Ladung des Kupferatoms halb so groß ist wie die Ladung des Titanatoms. Die Ladung des Titanatoms ergibt sich wiederum bei gewähltem w aus der Dipolstärke pro Fläche der TiOPc-Monolage. Als Nächstes erfolgt daher eine Diskussion der modellierten Ladungsverteilung des TiOPc-Moleküls.

Ladungsverteilung am TiOPc

$$\rho_{\text{TiOPc}}(\vec{r}) = c_2 \left(-G(\vec{r}, \vec{r}_O, w) + k_2 G(\vec{r}, \vec{r}_{\text{Ti}}, w) - k_3 T_{\text{mol}}(\vec{r}, \vec{r}_m, R, w_a, w_b) \right) \quad (7.6)$$

Gleichung 7.6 beschreibt die zur TiOPc-Modellierung gehörige Ladungsträgerverteilung. Eine zusätzliche negative Gaußverteilung als Summand repräsentiert das Sauerstoffatom und stellt den entscheidenden Unterschied zu ρ_{CuPc} dar. Abb. 7.9 (b) zeigt eine schematische Darstellung der zugehörigen geometrischen Parameter. Analog zu CuPc werden R , w_a und w_b auf den Parameter R_{mol} reduziert. R_{mol} und \vec{r}_m sind bei TiOPc und CuPc identisch. \vec{r}_{Ti} und \vec{r}_O werden durch die in Abschnitt 7.2.1 eingeführten Abstände d_{Ti} und d_{TiO} festgelegt. Die Konstanten k_2 und k_3 werden durch Optimierung so gewählt, dass die Ladung des Titanatoms q_{Ti} , des Sauerstoffatoms q_O und des Molekülgerüsts q_{mol} die Beziehung $q_O = q_{\text{mol}} = -\frac{1}{2}q_{\text{Ti}}$ erfüllen. Dies folgt der zuvor erläuterten physikalisch-chemischen Motivation. Um diese Optimierung durchführen zu können, wird eine mathematische Definition der Ladungen q_O , q_{mol} und q_{Ti} benötigt. Während für CuPc die Zuweisung zum positiv geladenen Kupferatom und zum negativ geladenen Molekülgerüst direkt über das Vorzeichen erfolgen kann, muss für TiOPc die negative Ladung noch zwischen Sauerstoffatom und Molekülgerüst gemäß den Gleichungen (7.7) und (7.8) aufgeteilt werden.

$$q_O = \int \rho_{\text{TiOPc}}^{(-)}(\vec{r}) \frac{-G(\vec{r}, \vec{r}_O, w)}{-G(\vec{r}, \vec{r}_O, w) - k_3 T_{\text{mol}}(\vec{r}, \vec{r}_m, R, w_a, w_b)} d^3r \quad (7.7)$$

$$q_{\text{mol}} = \int \rho_{\text{TiOPc}}^{(-)}(\vec{r}) \frac{-k_3 T_{\text{mol}}(\vec{r}, \vec{r}_m, R, w_a, w_b)}{-G(\vec{r}, \vec{r}_O, w) - k_3 T_{\text{mol}}(\vec{r}, \vec{r}_m, R, w_a, w_b)} d^3r \quad (7.8)$$

$\rho_{\text{TiOPc}}^{(-)}$ ist hierbei definiert als der negative Anteil der Ladungsverteilung

$$\rho_{\text{TiOPc}}^{(-)}(\vec{r}) = \begin{cases} \rho_{\text{TiOPc}}(\vec{r}) & \text{für } \rho_{\text{TiOPc}}(\vec{r}) < 0 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (7.9)$$

Die integrierte positive Ladung bildet die Ladung des Titanatoms

$$\rho_{\text{TiOPc}}^{(+)}(\vec{r}) = \begin{cases} \rho_{\text{TiOPc}}(\vec{r}) & \text{für } \rho_{\text{TiOPc}}(\vec{r}) > 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (7.10)$$

$$q_{\text{Ti}} = \int \rho_{\text{TiOPc}}^{(+)}(\vec{r}) d^3r. \quad (7.11)$$

Mittels dieser Definitionen kann die Wahl der Konstanten k_2 und k_3 über numerische Optimierung erfolgen.

c_2 skaliert alle Ladungen und wird so gewählt, dass bei gegebener Geometrie die Dipolstärke des TiOPc Moleküls der ermittelten experimentellen und theoretischen Dipolstärke pro Fläche entspricht. c_1 wird entsprechend c_2 angepasst, so dass die Ladung des Kupferatoms halb so groß ist wie die Ladung des Titanatoms. Ein direkt zugängliches Maß für die Dipolstärke pro Fläche ist die durch eine Monolage TiOPc verursachte Potentialänderung. Folglich wird für die Wahl von c_1 und c_2 das elektrostatische Potential benötigt. Die Berechnung dieses Potentials wird erst im folgenden Abschnitt beschrieben. Da die Ladungsträgerdichte linear in die Poisson-Gleichung eingeht, müssen die Skalierungsfaktoren nicht vor der Berechnung des Feldes eingeführt werden. Dennoch soll an dieser Stelle bereits auf die Bestimmung der Skalierungsfaktoren sowie die Austrittsarbeitsänderung hingewiesen werden, um eine absolute Skala für die Darstellung der Ladungsträgerdichten angeben zu können sowie deren Ursprung deutlich zu machen.

Bevor die Ladungsträgerverteilung gezeigt und das elektrostatische Potential berechnet werden kann, wird die vollständig definierte Geometrie der Verteilungen benötigt. Der einzige bisher undefinierte Parameter w beschreibt gleichzeitig sowohl für CuPc als auch für TiOPc die Breite des jeweiligen Metall- und des Sauerstoffatoms. w ist der einzige freie Parameter des Modells, d.h. der einzige strukturelle Parameter der nicht direkt aus DFT-Rechnungen abgeleitet wird. w wird hierbei so gewählt, dass die später berechnete Bandstruktur die experimentellen Werte gut beschreiben kann. In den durchgeführten Rechnungen wird ein Wert von $w = 0.9 \text{ \AA}$ verwendet. Obwohl dieser Wert durch Anpassung an das Endergebnis gewonnen wird, befindet sich der gewählte Wert in einer physikalisch sinnvollen Größenordnung. Dies verdeutlicht ein Vergleich mit dem bereits in Abschnitt 7.2.1 beschriebenen, aus DFT-Rechnungen

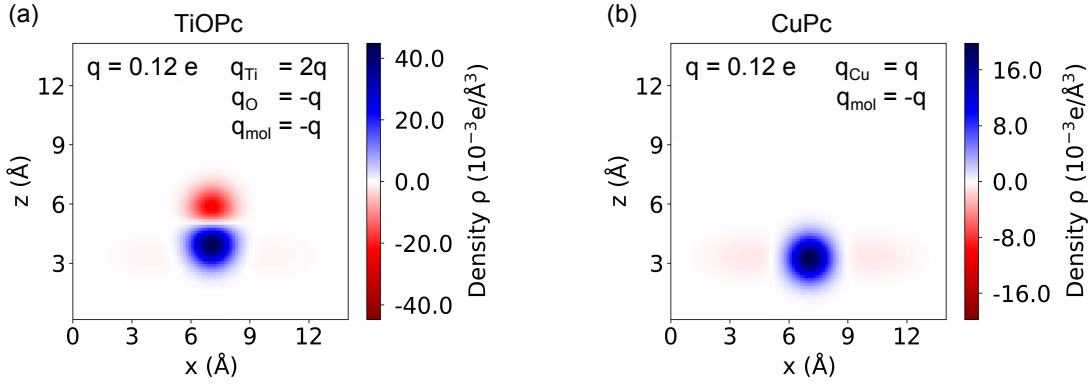


Abb. 7.10: Konstruierte Ladungsträgerdichten des Modells im xz-Schnitt für (a) TiOPc sowie (b) CuPc. q_x in (a) und (b) bezeichnet die jeweilige, über drei Dimensionen integrierte Ladung des zugehörigen Teilbereiches x .

extrahierten Titan-Sauerstoff-Abstand $d_{\text{TiO}} = 1.68 \text{ \AA}$. Der halbe Abstand der Bindung von ca. 0.84 \AA eignet sich als Näherung des Titan-Atomradius bei vorliegender Bindung und ist nur geringfügig kleiner als die gewählten $w = 0.9 \text{ \AA}$. Die Geometrien der Ladungsträgerverteilungen sind damit vollständig definiert.

Berechnete Ladungsverteilungen

Abb. 7.10 und 7.11 zeigen die erhaltenen Ladungsträgerverteilungen für CuPc und TiOPc. Bisher wurden nur die Geometrien der Verteilungen definiert. Die linearen Skalierungsfaktoren c_1 und c_2 der Ladungsträgerverteilungen werden, wie bereits angesprochen, erst durch die für TiOPc geforderte Dipolstärke bzw. Austrittsenergieänderung $\Delta\phi_{\text{el}} = 0.2 \text{ eV}$ (siehe Kapitel 4.4) fixiert. Diese Forderung und deren Berechnung wird im nächsten Kapitel verdeutlicht. Dennoch enthalten Abb. 7.10 und 7.11 bereits die Ladungsdichten mit den entsprechend der Forderung bestimmten Skalierungsfaktoren. Dies erlaubt die quantitative Darstellung der physikalischen Ladungsdichte ohne abstrakte Skalierungsfaktoren. Integriert man diese Ladungsdichten über die gemäß Gl. 7.7-7.11 definierten Teilgebiete, so lassen sich die Teilladungen q_{Cu} , q_{mol} , q_{Ti} und q_{O} bestimmen. Das Verhältnis zwischen diesen Ladungen wurde per Definition des Modells, motiviert durch die chemische Wertigkeit, festgesetzt. Die zu Grunde liegende Ladungseinheit q ergibt sich über Integration der Ladungsdichte zu $q = 0.12 \text{ e}$. Damit gilt für die weiteren Teilladungen $q_{\text{Cu}} = -q_{\text{mol}} = -q_{\text{O}} = q = 0.12 \text{ e}$ und $q_{\text{Ti}} = 2q = 0.24 \text{ e}$.

Die einfache integrierte Ladung q , die den Teilgebieten der CuPc- und TiOPc-Verteilung entsprechend ihrer Wertigkeit zugewiesen wird, liegt mit $q = 0.12 \text{ e}$ in einem physikalisch vertretbaren Bereich für eine kovalente, nichtionische Bindung $q < 1 \text{ e}$. Dargestellt sind in Abb. 7.10 (a) und 7.11 (a) xz-Schnitte durch die Mitte der TiOPc-Ladungsverteilung. In Abb. 7.10 (a) lässt sich deutlich das zweifach posi-

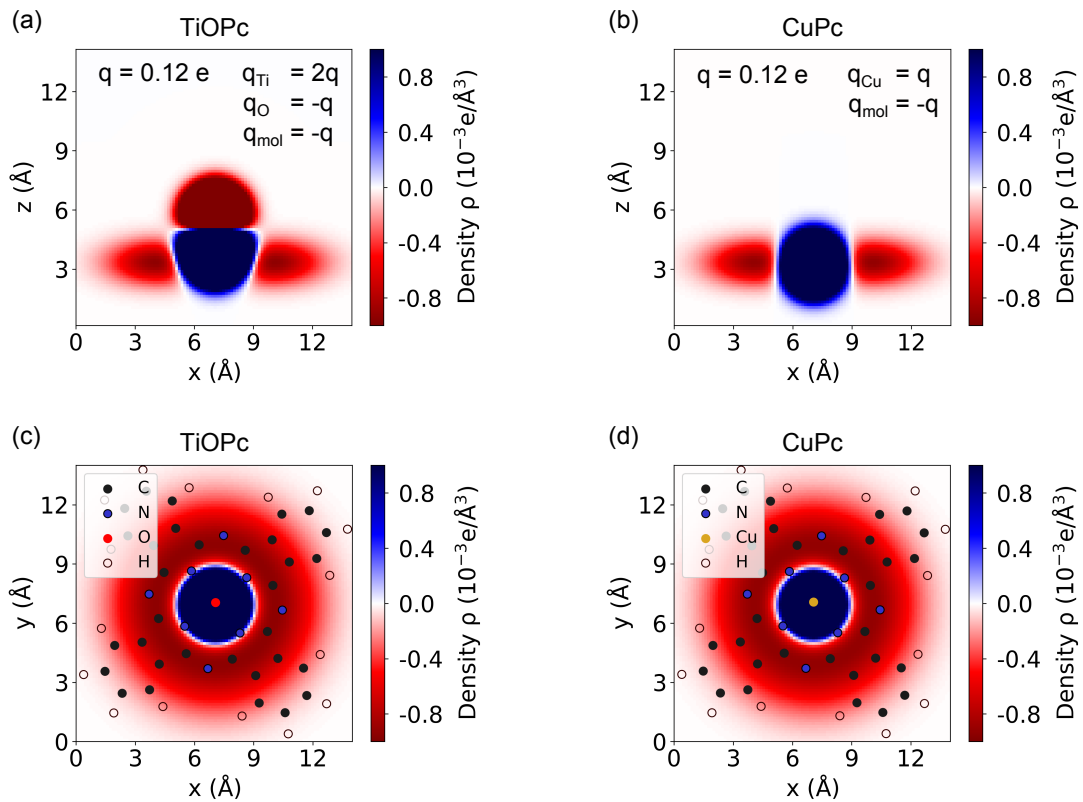


Abb. 7.11: Konstruierte Ladungsträgerdichte des Modells im skalierten xz - und xy -Schnitt für (a), (c) TiOPc sowie (b), (d) CuPc. Zu beachten ist, dass Ladungsdichtewerte außerhalb der Farbskala nicht mehr farblich vom jeweiligen Minimum oder Maximum differenziert werden.

tiv geladene Titan- sowie das einfach negativ geladene Sauerstoffatom erkennen. Die Ladungsträgerdichte des einfach negativ geladenen Torus des Molekülgerüsts kann bei der gegebenen Skalierung nicht identifiziert werden, da das im Vergleich zu den Atomen größere Volumen des Torus bei gleicher Gesamtladung zu einer entsprechend geringeren Ladungsträgerdichte führt. Eine Verkleinerung des gewählten Ausschnittes der Farbskala führt zu Abb. 7.11 (a) und ermöglicht eine Identifizierung der Ladungsträgerdichte des Torus. Um die laterale Ausdehnung dieser toroidalen Verteilung zu verdeutlichen zeigt Abb. 7.11 (c) bei gleicher Farbskalierung einen xy -Schnitt durch die Mitte des Torus. Zusätzlich eingezeichnet sind die relativen xy -Koordinaten der Atome eines TiOPc-Moleküls gemäß den in Abschnitt 7.2.1 vorgestellten DFT-Rechnungen. Das Sauerstoffatom überdeckt in dieser Darstellung das Titanatom, weshalb dieses nicht in der Legende aufgeführt wird. Abb. 7.10 (b), 7.11 (b) und 7.11 (d) beinhalten die analogen Darstellungen für die Ladungsdichte des CuPc. Die Ladungsdichte des CuPc unterscheidet sich deutlich durch das nur einfach positiv geladene Kupferatom sowie durch das Fehlen des Sauerstoffatoms von der Ladungsdichte des TiOPc. Die toroidale negative Ladungsdichte des Molekülgerüsts weist entsprechend

ihrer Definition keine signifikanten Unterschiede zwischen CuPc und TiOPc auf. Die vollständig definierten Ladungsträgerdichten werden im nachfolgenden Abschnitt verwendet, um die zugehörigen elektrostatischen Potentiale zu berechnen.

7.2.3 Elektrostatisches Potential

Die Lösung der dreidimensionalen Poisson-Gleichung erfolgt durch ein Finite-Differenzen-Verfahren. Der numerische Hintergrund und die Durchführung des Verfahrens sind in den Grundlagen in Abschnitt 2.5.1 im Detail beschrieben. Die gewählte Einheitszelle besitzt eine laterale Ausdehnung von $L_x \times L_y = 14.14 \text{ \AA} \times 14.14 \text{ \AA}$. Der Flächeninhalt der quadratischen xy-Einheitszelle im Realraum beläuft sich mit dieser Definition auf ca. 200 \AA^2 , entsprechend der P.O.L.-Struktur der TiOPc-Monolage [20]. Die Ausdehnung senkrecht zur Oberfläche wird dreimal so groß gewählt $L_z = 3L_x = 42.42 \text{ \AA}$, da so sichergestellt werden konnte, dass sich in Gegenwart des TiO-Dipols bereits ein konstantes Potential bei $z = L_z$ im Vakuum eingestellt hat. Unter dieser Bedingung ist das Ergebnis, wie gewünscht, unabhängig von der z-Ausdehnung der Einheitszelle und eine Neumann-Randbedingung

$$\left. \frac{\partial \phi_{\text{el}}}{\partial z} \right|_{L_z} = 0$$

stellt eine natürliche Wahl der Randbedingung bei $z = L_z$ dar. Eine Dirichlet-Randbedingung

$$\phi_{\text{el}}|_{z=0} = \text{const}$$

bei $z = 0 \text{ \AA}$ modelliert das Metallsubstrat. Die Normierung des Potentials erfolgt nach der Berechnung durch Setzen des Nullpunkts auf das eingestellte Vakuumniveau bei $z = L_z$, weshalb der exakte Wert der gewählten Konstante der Dirichlet-Randbedingung ohne weitere Bedeutung ist. Aus der Periodizität der modellierten Moleküllagen folgen direkt periodische Randbedingungen für die vier weiteren Randflächen in x-y-Richtung bei $x = 0 \text{ \AA}$, $x = L_x$, $y = 0 \text{ \AA}$ und $y = L_y$. In alle drei Raumrichtungen wird die gleiche Diskretisierungsschrittweite $h = L_x/N$ gewählt, d.h. das Gitter besteht aus $N \times N \times 3N$ Punkten. Das jeweils gewählte N einer gezeigten Rechnung wird im Nachfolgenden an entsprechender Stelle mit angegeben.

Mit den im vorherigen Abschnitt definierten Ladungsdichten ergeben sich nach Lösen der Poisson-Gleichung mit $N = 100$ die in Abb. 7.12 als xz-Schnitte visualisierten elektrostatischen Potentiale für CuPc und TiOPc. In z-Richtung ist hierbei nur ein Ausschnitt der gesamten Einheitszelle gezeigt, da im übrigen Bereich ein konstantes Potential vorliegt. Der Nullpunkt der Potentiale wird auf das Vakuumniveau bei $z = L_z$ definiert. Die Energieskala der Potentiale bezieht sich auf Elektronen, weshalb die positive Ladungsdichte des Titanatoms ein energetisches Minimum in

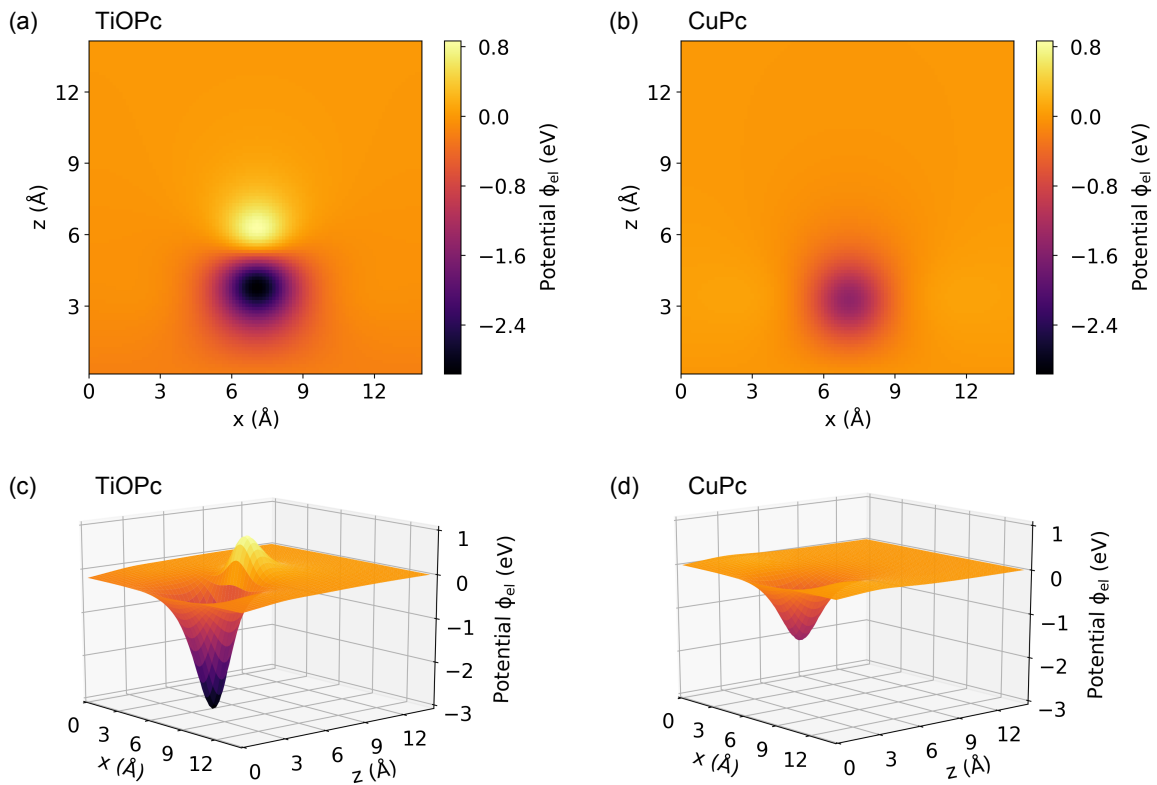


Abb. 7.12: xz-Schnitte des elektrostatischen Potentials für TiOPc, (a) und (c), sowie CuPc, (b) und (d), gemäß dem vorgestellten Modell. Die positiven Ladungsdichten der Metallatome bilden für Elektronen attraktive Gebiete, während das negativ geladene Sauerstoffatom des TiOPc repulsiv wirkt.

Abb. 7.12 (a) und (c) bildet, während die negative Ladungsdichte des Sauerstoffatoms als energetisches Maximum erscheint. Auf Grund der größeren Ladung des Titanatoms im Vergleich zum Sauerstoffatom übertrifft die Tiefe der gebildeten Potentialmulde die Höhe der entstandenen Barriere. Analog zu dieser Beobachtung bildet, gezeigt in Abb. 7.12 (b) und (d), die positive Ladung des Kupferatoms eine Potentialmulde. Diese besitzt auf Grund der gegenüber dem Titanatom verringerten Ladung des Kupferatoms eine geringere Tiefe.

Sowohl bei TiOPc als auch CuPc sind die Potentialänderungen im Bereich der toroidalen Ladungsdichte des Molekülgerüsts bei der gezeigten Skalierung nicht direkt identifizierbar. Indirekt äußert sich der Einfluss jedoch deutlich in der Kompensation der positiven Ladung des Kupferatoms bzw. eines Teils der positiven Ladung des Titanatoms. Diese positiven Ladungen bilden somit kein Dipolmoment senkrecht zur Metalloberfläche und schieben nicht das Vakuumniveau. In Abb. 7.12 (c) lässt sich der Effekt des TiO-Dipols erkennen. Das gemittelte elektrostatische Potential steigt von $z = 0 \text{ Å}$ auf das Vakuumniveau bei $z = L_z$ bzw. dem hier gezeigten $z = 14.14 \text{ Å}$ an. Bei CuPc in Abb. 7.12 (d) tritt hingegen keine Änderung des gemittelten Potentials

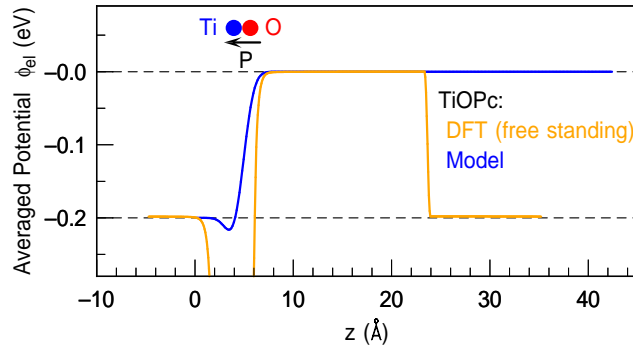


Abb. 7.13: Über x - y gemittelttes elektrostatisches Potential für TiOPc gemäß Modell (blau) und DFT-Rechnung einer frei stehenden Monolage ohne Substrat (gelb). In beiden Fällen verursacht der TiO-Dipol eine Potentialänderung von ca. 0.2 eV. Der negative Beitrag des lokalen Potentials der DFT-Rechnung zwischen 2 und 6 Å wird hauptsächlich durch lokale Beiträge der DFT-Pseudopotentiale der Molekül-atome gebildet. Entsprechend existiert dieser Beitrag nicht im Potential des Modells. Der kleine negative Beitrag im elektrostatischen Potential des Modells entspricht der über x - y gemittelten Potentialmulde, die durch die positive Ladungsdichte am Ort des Titanatoms verursacht wird. Der Sprung im durch DFT berechneten Potential bei $z \approx 24$ Å wird durch den in Abschnitt 7.2.1 angesprochenen notwendigen Dipolkorrekturbeitrag [130, 131] verursacht.

auf, d.h. das Potential bei $z = 0$ Å unterscheidet sich nicht vom Vakuumniveau.

Abb. 7.13 verdeutlicht die Änderung des elektrostatischen Potentials bei TiOPc. Gezeigt wird als blaue Kurve das über die x - und y -Koordinate gemittelte elektrostatische Potential in Abhängigkeit von z . Der TiO-Dipol verschiebt das elektrostatische Potential bei $z = 0$ Å auf -0.2 eV unterhalb des Vakuumniveaus. Auf Grund der Linearität der Poisson-Gleichung sind die Ladungsdichte und die zugehörige Potentialänderung proportional. Wie bereits im vorherigen Abschnitt 7.2.2 erläutert, wurde die Ladungsdichte so skaliert, dass sich die gewünschte Potentialänderung auf 0.2 eV beläuft (vgl. Kapitel 4.4). Dieser Wert ist ein Maß für die Dipolstärke pro Fläche und somit eine intrinsische Konstante des TiOPc-Moleküls. Experimentell begründet sich der Wert aus der Austrittsarbeitsänderung zwischen der Mono- und der Bilage TiOPc auf Ag(111). Während sich die Austrittsarbeit der TiOPc-Monolage aus einem komplizierten Gleichgewicht zwischen Ladungstransfer, Pauli-Repulsion und intramolekularen Dipol ergibt, dominiert beim Übergang von der Mono- zur Bilage die Erniedrigung der Austrittsarbeit durch den umgekehrten Dipol der zweiten TiOPc-Lage. Wie in Abschnitt 4.4 aufgeführt, beträgt die experimentell in dieser Arbeit bestimmte Austrittsarbeitsänderung für diesen Fall ca. 0.2 eV. Unterstützt wird diese Zuordnung durch eine DFT-Rechnung des elektrostatischen Potentials analog zu Abb. 7.7 (a). Das aus diesen Rechnungen über x und y gemittelte, lokale elektrostatische Potential ist in Abb. 7.13 als gelbe Kurve eingezeichnet. Um die Änderung des elektrostatischen Potentials durch den TiO-Dipol ohne die angesprochenen Substrateffekte für eine Monolage bestimmen zu können, ist in dieser Rechnung das Silbersubstrat bei

gleichbleibender TiOPc-Geometrie entfernt worden. Die auf diese Weise konstruierte freistehende Moleküllage verursacht eine Potentialänderung von ca. 0.2 eV und bekräftigt den experimentell bestimmten Wert.

7.2.4 Wellenfunktion und Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes

Ein einfaches Modell-Bildpotential wie

$$\phi_{\text{ip}} = -\frac{14.4}{4z} \text{eV}\text{\AA}$$

mit $z > 0$ kann zur Beschreibung von Bildpotentialzuständen an unbedeckten Oberflächen innerhalb der Festkörper-Bandlücke eingesetzt werden [61]. Abschnitt 2.4 der Grundlagen beschreibt die entstehende Rydberg-Serie sowie ihre Energien und Wellenfunktionen ausführlich. Die vorherigen Abschnitte dieses Kapitels dienen der Konstruktion der Ladungsverteilungen des CuPc- und TiOPc-Modells sowie der Berechnung der zugehörigen elektrostatischen Potentiale. Diese Potentiale modellieren folglich den elektrostatischen Einfluss der Adsorbatschichten. Das Modell-Bildpotential berücksichtigt wiederum den Einfluss des Substrats, der zur Entstehung von Bildpotentialzuständen führt. Im nachfolgenden Abschnitt wird das Modell-Bildpotential mit dem jeweiligen elektrostatischen Potential kombiniert, um den Einfluss der Adsorbate auf den ersten Bildpotentialzustand im Rahmen des formulierten Modells zu berechnen.

Das hierfür verwendete Modell-Bildpotential lautet

$$\phi_{\text{ip}}(z) = \begin{cases} -\frac{14.4}{4z} \text{eV}\text{\AA} & \text{für } z > 0 \text{ und } z < \frac{3}{4}\tilde{L}_z \\ c_{\text{barrier}} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (7.12)$$

c_{barrier} ist eine ausreichend große Konstante, um eine Barriere zu bilden. Es werden in den nachfolgenden Rechnungen in allen Richtungen der dreidimensionalen Einheitszelle periodische Randbedingungen angenommen. Diese Barriere simuliert die unendliche Barriere des Modell-Potentials gemäß Abschnitt 2.4 und erleichtert die numerische Behandlung des Problems, indem ein Überlappen der Wellenfunktionen in z -Richtung unterdrückt wird. Gleichzeitig wird mit der gewählten, ausreichenden Größe \tilde{L}_z sichergestellt, dass die endliche Ausdehnung der Einheitszelle in z -Richtung die Wellenfunktionen und Eigenwerte nicht beeinflusst. Der gewählte Diskretisierungsschritt $h = L_x/N$, sowie die laterale Ausdehnung der Einheitszelle $L_x = L_y = 14.14 \text{\AA}$ sind identisch zur Berechnung des elektrostatischen Potentials, so dass keine Interpolation notwendig wird. Die Ausdehnung in z -Richtung $\tilde{L}_z = 2L_z = 6L_x$ wird gegenüber L_z verdoppelt, um einen Einfluss durch die begrenzte Einheitszelle in z -Richtung auf die

Wellenfunktion des ersten und zweiten Bildpotentialzustandes auszuschließen. Da das elektrostatische Potential auf ein konstantes Vakuumniveau in den vorangegangenen Rechnungen konvergierte, kann es auf einfache Weise in die doppelt so große Einheitszelle der Bildpotential-Rechnungen eingefügt werden. Das erhaltene Gesamtpotential ergibt sich zu

$$\phi_{\text{tot}}(\vec{r}) = \phi_{\text{ip}}(z) + \phi_{\text{el}}(\vec{r}). \quad (7.13)$$

$\phi_{\text{el}}(\vec{r})$ ist hierbei das elektrostatische Potential des CuPc oder des TiOPc.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass im vorliegenden Modell der Einfachheit wegen die Spiegelebene des Bildpotentials, entsprechend der Metalloberfläche in den elektrostatischen Rechnungen, bei $z = 0$ mit der Position der obersten Silberlage gleichgesetzt wird. Für unbedecktes Silber im Zwei-Band-Modell wurden Abweichungen der Position der Spiegelebene von ca. 1.18 \AA zur Position der obersten Atomlage berechnet [48]. Da weder unbedecktes Silber noch das Zwei-Band-Modell verwendet werden, wird auf eine Anpassung an diesen Wert verzichtet. Ebenso wird in Abschnitt 7.2.6 die Abstandsabhängigkeit untersucht und gezeigt, dass eine entsprechende Verschiebung von d im Bereich von ca. -1.18 \AA in Abb. 7.20 keine große Veränderung des Ergebnisses auf Grund der Ausdehnung der Bildpotentialwellenfunktion verursacht. Mögliche auftretende kleine Änderungen könnten überdies durch eine geringe Anpassung des Parameters w kompensiert werden.

Die Berechnung der Wellenfunktion und Bandstruktur erfolgt über die stationäre Schrödingergleichung der Bloch-Funktionen

$$\left[\frac{(\hat{p} + \hbar \vec{k})^2}{2m_e} + \phi_{\text{tot}}(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (7.14)$$

im Realraum. m_e ist hierbei die Elektronenmasse, \hat{p} der quantenmechanische Impulsoperator und \vec{k} der Wellenvektor der Bandstruktur gemäß Definition der Bloch-Funktionen. Ein Finite-Differenzen-Verfahren wird eingesetzt, um die Eigenwerte $\epsilon_{\vec{k}}$ und Eigenfunktionen $u_{\vec{k}}$ zu bestimmen. Aus der Auftragung $\epsilon_{\vec{k}}$ gegen \vec{k} folgt direkt die Bandstruktur. Eine genauere Beschreibung des eingesetzten Finite-Differenzen-Verfahrens sowie eine Herleitung der Schrödingergleichung der Bloch-Funktionen befindet sich in Abschnitt 2.5.2 der Grundlagen.

Bereits die Betrachtung der Wellenfunktion des ersten Bildpotentialzustandes am Gamma-Punkt, d.h. $u_{\vec{0}}$, verdeutlicht den Einfluss der elektrostatischen Adsorbat-Potentiale und ermöglicht anschauliche Rückschlüsse auf die erwartete Bandstruktur. Aus diesem Grund soll, bevor die Energieeigenwerte und die gesamte Bandstruktur diskutiert werden, die Wellenfunktion am Gamma-Punkt für drei Fälle, ohne zusätzliches Adsorbat-, mit CuPc- und mit TiOPc-Modellpotential, diskutiert werden. Die im Folgenden diskutierten Berechnungen wurden für $N = 100$ durchgeführt. Für den

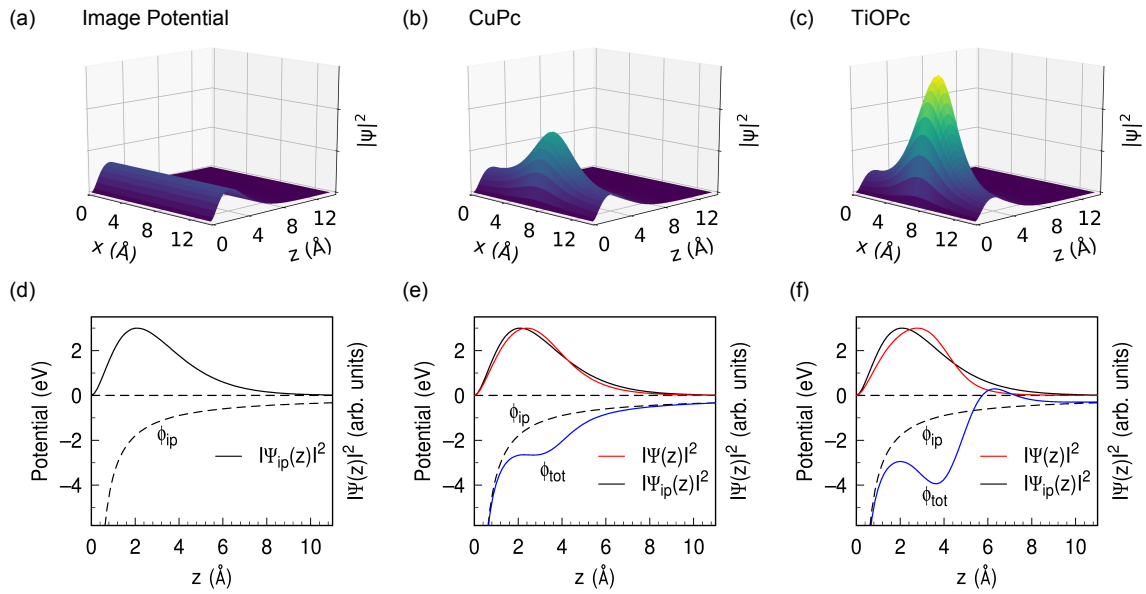


Abb. 7.14: Wahrscheinlichkeitsdichten des ersten Bildpotentialzustandes im ungestörten Bildpotential, im CuPc- und im TiOPc-Modellpotential als x-z-Schnitte (a)-(c) sowie z-Schnitte (d)-(f) durch die Zentren der Einheitszellen. (a)-(c) Die Modell-Potentiale des CuPc und TiOPc verursachen eine zunehmende Lokalisierung des Bildpotentialzustandes. (d)-(f) Diese Lokalisierung in x-y-Richtung geht mit einer Formänderung der Wellenfunktion in z-Richtung einher.

Fall des ungestörten Modell-Bildpotentials gemäß Gl. 7.12 ergibt sich der erwartete Verlauf der Wellenfunktion des ersten Bildpotentialzustandes. Das Betragsquadrat dieser Wellenfunktion, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ist in Abb. 7.14 (a) als x-z-Schnitt gezeigt. Um einen direkten Vergleich zu erlauben, wurden diese Rechnungen in der gleichen dreidimensionalen Einheitszelle durchgeführt, auch wenn das Potential keine x-y Abhängigkeiten aufweist. Entsprechend zeigt auch der x-z-Schnitt keine Abhängigkeiten in der x-Koordinate. Abb. 7.14 (d) enthält eine eindimensionale Darstellung der Wellenfunktion und des Potentials in Abhängigkeit der z-Koordinate. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist als durchgezogene schwarze Kurve eingezeichnet und auf ihr Maximum normiert. Der Verlauf entspricht den in den Grundlagen Abschnitt 2.4 aufgeführten Erwartungen.

Der Einfluss des elektrostatischen CuPc-Modellpotentials auf die Wellenfunktion wird über einen x-z-Schnitt in Abb. 7.14 (b) visualisiert. Allen gezeigten x-z-Schnitten, d.h. Abb. 7.14 (a)-(c), liegt eine gemeinsame Normierung der Achse der Wahrscheinlichkeitsdichten zu Grunde. Diese erlaubt einen direkten Vergleich. Die Wahrscheinlichkeitsdichte steigt für CuPc in der Mitte der Einheitszelle deutlich an. Gleichzeitig kommt es zwangsläufig zu einer kompensierenden Abnahme der Wahrscheinlichkeitsdichte am Rand der Einheitszelle. Da auf Grund der Dreidimensionalität der Einheitszelle dieses Gebiet entsprechend größer ist als das Zentrum, fällt die Abnahme von

$|\psi|^2$ am Rand im gezeigten zweidimensionalen Schnitt deutlich geringer aus als die Zunahme im Zentrum. Insgesamt kommt es folglich zu einer stärkeren Lokalisierung des Elektrons im Zentrum der Einheitszelle. Abb. 7.14 (e) vergleicht die Wahrscheinlichkeitsdichten mit und ohne CuPc-Modellpotential. Die Kurven stellen eindimensionale Schnitte durch das Zentrum der Einheitszelle dar. Der zu Abb. 7.14 (b) gehörige Schnitt durch die CuPc-Wahrscheinlichkeitsdichte ist als rote Kurve eingezeichnet. Die blaue Kurve entspricht dem Gesamtpotential und die gestrichelte schwarze Kurve dem ungestörten Bildpotential. Die durchgezogene schwarze Kurve stellt die Dichte des ungestörten Bildpotentialzustandes dar. Die Wahrscheinlichkeitsdichten sind auf die jeweiligen Maxima normiert, um die Form besser vergleichen zu können. Zusätzlich zur in Abb. 7.14 (b) gezeigten Lokalisierung offenbart Abb. 7.14 (c) eine Veränderung der Form der Wellenfunktion bzgl. der z-Koordinate. Beide Veränderungen stellen eine Anpassung an das durch das elektrostatische Potential des CuPc ϕ_{el} induzierte lokale Minimum im Gesamtpotential ϕ_{tot} dar.

Abb. 7.14 (c) präsentiert den Einfluss des elektrostatischen TiOPc-Modellpotentials auf die Wahrscheinlichkeitsdichte über einen x-z-Schnitt. Die bereits bei CuPc beobachtete Zunahme der Dichte im Zentrum der Einheitszelle tritt bei TiOPc verstärkt auf. Parallel erfolgt wiederum eine kompensierende Abnahme der Dichte am Rand der Einheitszelle. Abb. 7.14 (f) beinhaltet eine zu Abb. 7.14 (e) äquivalente Betrachtung eindimensionaler Schnitte durch das Zentrum der Einheitszelle. Im Gesamtpotential ϕ_{tot} finden sich insbesondere das lokale Minimum und Maximum des elektrostatischen TiOPc-Modellpotentials wieder. Die Form der Wellenfunktion unterscheidet sich bei TiOPc im Vergleich zu CuPc stärker von der Form des ungestörten Bildpotentialzustandes. Das Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte schiebt in Richtung des lokalen Potentialminimums, während das lokale Potentialmaximum als Barriere fungiert und die Steigung der Flanke der Wahrscheinlichkeitsdichte erhöht.

Zusammenfassend beobachtet man eine Lokalisierung der Wahrscheinlichkeitsdichte im Zentrum der Einheitszelle des Modells für CuPc und TiOPc. Für TiOPc fällt diese Lokalisierung stärker aus. Die Potentialminima der elektrostatischen Modellpotentiale, welche wiederum aus den positiven Ladungsdichten der Metallatome resultieren, verursachen diese Lokalisierung. Für die Bandstruktur lassen sich aus dieser Beobachtung mehrere Implikationen ableiten. Die zunehmende Lokalisierung sollte sich in einer entsprechenden Bandaufspaltung widerspiegeln. Da die Lokalisierung an neu gebildeten Potentialminima erfolgt, sollte diese mit einer Verringerung der Energie des Zustandes bzw. einer Erhöhung der Bindungsenergie einhergehen. An dieser Stelle noch nicht einschätzbar sind die Größe dieser Effekte sowie die Rolle des TiO-Dipols. Eine vollständige Berechnung der Bandstruktur, d.h. der Eigenwerte, wird diese Fragen im Folgenden quantitativ beantworten.

Abb. 7.15 zeigt die niedrigsten beiden Eigenwerte des TiOPc-Modells in Abhängigkeit vom Betrag des Wellenvektors parallel zur Oberfläche $k_{||}$. Die am Anfang des Kapitels vorgestellten experimentellen Werte sind als Symbole eingezeichnet. \bar{M} und

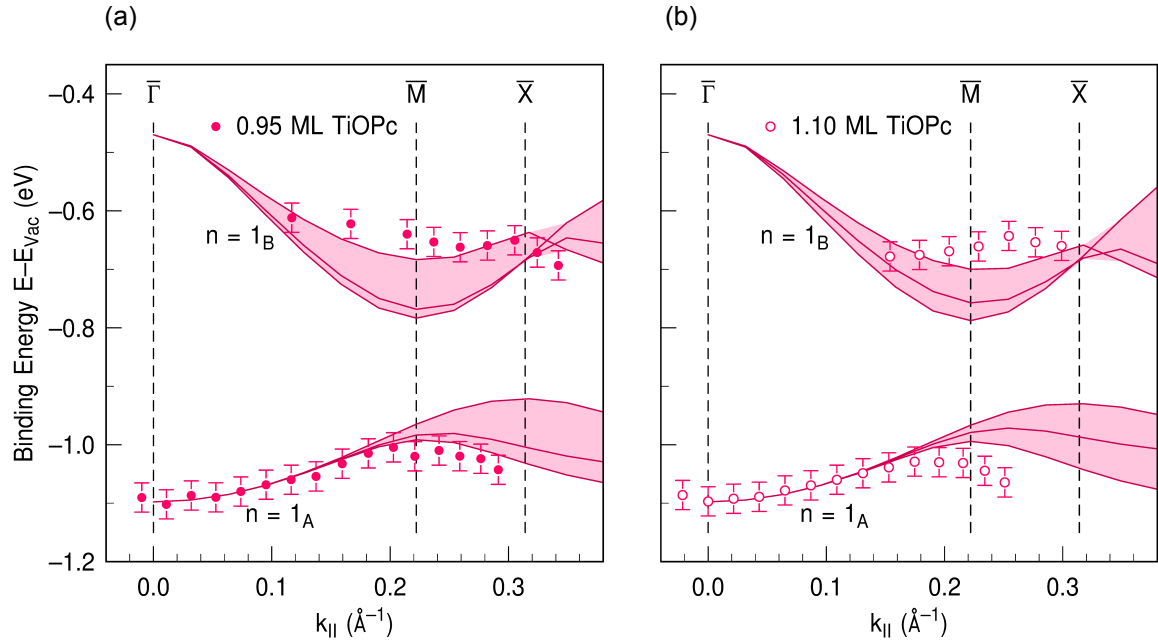


Abb. 7.15: Berechnete Dispersion des ersten Bildpotentialzustandes des TiOPc-Modells für zwei Orientierungen und Vergleich mit experimentellen Daten. (a) Rechnungen für eine Messorientierung von $\Delta\varphi = 19^\circ$ und Vergleich mit zugehörigen experimentellen Daten. (b) Rechnung und zugehörige Messung für $\Delta\varphi = 7^\circ$. Die experimentellen Daten und $\Delta\varphi$ entsprechen Abb. 7.4. Ein Vergleich von (a) und (b) zeigt, dass sowohl die theoretische als auch die experimentelle Bandstruktur im Rahmen der Auflösung für $\Delta\varphi = 19^\circ$ und $\Delta\varphi = 7^\circ$ identisch ausfallen.

\bar{X} beziehen sich jeweils, analog zu Abb. 7.4, auf den Abstand der charakteristischen Punkte der ersten Brillouin-Zone zum $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Kurven repräsentieren die berechneten Eigenwerte. Pro Eigenwert ergeben sich jeweils drei Kurven. Diese sind ein Resultat der um 60° rotierten Domänen der Ag(111) Oberfläche. Bei der Vorstellung der experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 7.1 wurde der Winkel $\Delta\varphi$ eingeführt, welcher die azimuthale Rotation der Probe über den Winkel zwischen der Mess- und der Symmetrierichtung $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} beschreibt. Unter Berücksichtigung der quadratischen Symmetrie des Phthalocyanin-Gitters und der Rotationsdomänen der Ag(111) Oberfläche folgt das Messsignal aus der Überlagerung der drei verschiedenen Richtungen $\Delta\varphi$, $\Delta\varphi + 60^\circ$ und $\Delta\varphi + 120^\circ$ der Brillouin-Zone. Da die Übergangsmatrixelemente des Photoemissions- und Anregungsprozesses der unterschiedlichen Richtungen im vorliegenden Fall nicht bekannt sind, kann das relative Intensitätsverhältnis zwischen diesen Beiträgen nicht genauer bestimmt werden. Das Gebiet zwischen den Kurven wurde ausgefüllt, um diesen Umstand zu berücksichtigen. Das ausgefüllte Gebiet markiert folglich den theoretischen Bereich, in dem die gemessene Bandstruktur erwartet wird.

Die theoretischen Kurven in Abb. 7.15 (a) und (b) zeigen eine gegenüber -0.85 eV

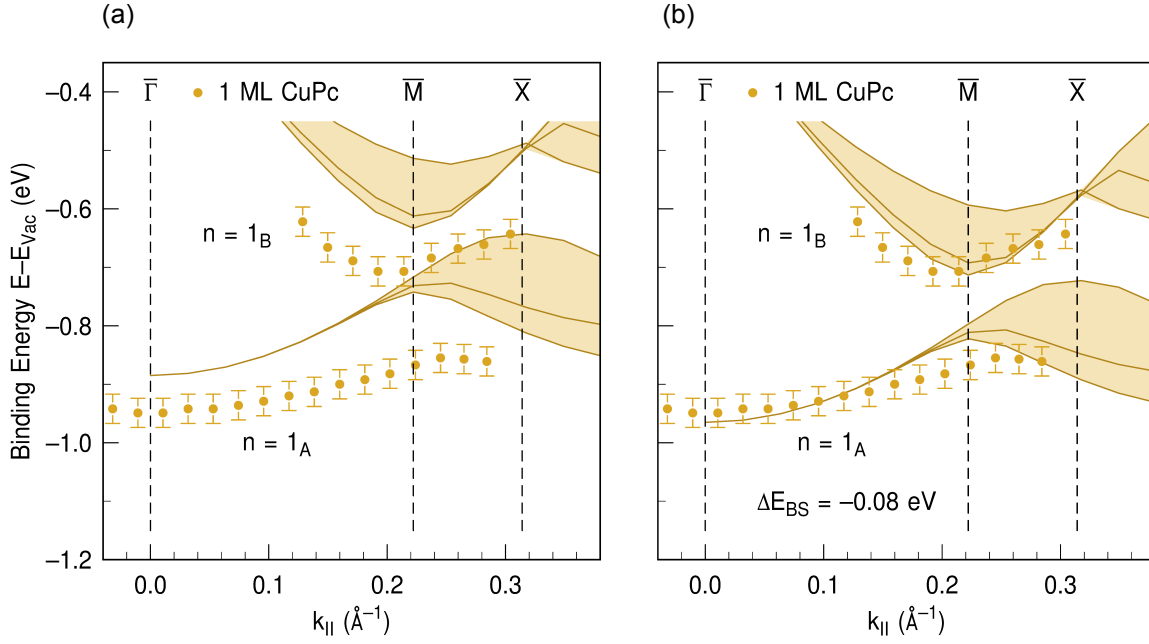


Abb. 7.16: Berechnete Dispersion des ersten Bildpotentialzustandes des CuPc-Modells und zugehörige experimentelle Daten für eine Rotation von $\Delta\varphi = 10^\circ$. (a) Direkter Vergleich von Theorie und Experiment. (b) Theoretische Kurven um $\Delta E_{BS} = -0.08$ eV verschoben. Theorie und Experiment weisen nach dieser Verschiebung eine gute Übereinstimmung auf.

deutlich erhöhte Bindungsenergie von ca. -1.1 eV. Im Bereich des Brillouin-Zonen-Randes um \bar{M} und \bar{X} tritt eine Bandaufspaltung von ca. 0.2 bis 0.4 eV auf. Ein Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt sowohl für 0.95 ML als auch für 1.10 ML TiOPc eine gute Reproduktion der Bindungsenergie durch das Modell bei Verwendung der zuvor vorgestellten Parameter. Für größere $k_{||}$ verlaufen die Messwerte des $n = 1_A$ von 0.95 ML und die unterste theoretische Kurve in guter Übereinstimmung. Das Gleiche wird für den $n = 1_A$ von 1.10 ML, mit kleineren Einschränkungen bei $k_{||} \geq 0.2$, beobachtet. Der $n = 1_B$ zeigt sowohl für 0.95 ML als auch für 1.10 ML die größte Übereinstimmung mit der obersten theoretischen Kurve. Wiederum können kleinere Abweichungen im Bereich um \bar{M} beobachtet werden. Es sei an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen, dass die markierten Messungenauigkeiten unabhängig von $k_{||}$ angegeben und abgeschätzt wurden. Unter Berücksichtigung des Spektrums (siehe Abb. 7.2) ist jedoch davon auszugehen, dass die Ungenauigkeiten von $\bar{\Gamma}$ nach \bar{M} auf Grund sinkender Intensität, zunehmender Peakverbreiterung und auftretenden Überlagerungen zunehmen.

Die theoretischen Kurven des CuPc-Modells sowie die experimentellen CuPc-Messwerte sind in Abb. 7.16 (a) aufgetragen. Die theoretischen Kurven zeigen eine gegenüber -0.85 eV nur geringfügig erhöhte Bindungsenergie von ca. -0.89 eV. Im Bereich um \bar{M} und \bar{X} tritt analog zum TiOPc-Modell eine Bandaufspaltung auf. Diese fällt mit ca. 0.1 bis 0.2 eV jedoch deutlich kleiner aus. Ein direkter Vergleich mit den

Messwerten in Abb. 7.16 (a) weist auf deutliche Abweichungen hin. Verschiebt man hingegen die theoretischen Kurven um $\Delta E_{\text{BS}} = -0.08$ eV, wie in Abb. 7.16 (b) durchgeführt, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Der $n = 1_A$ in Abb. 7.16 (b) folgt dem Verlauf der untersten theoretischen Kurve. Wie bei TiOPc existieren kleinere Abweichungen im Bereich des \bar{M} -Punktes. In der gleichen Weise ähneln der Verlauf der untersten Kurve der zweiten Eigenwerte dem experimentellen $n = 1_B$.

Dieser zusätzliche Versatz kann im Modell durch einen Überschuss der negativen Ladung des Molekül-Torus erzeugt werden. Dieser ließe sich aus dem komplexen Zusammenspiel zwischen Ladungstransfer zum Molekül und durch Pauli-Repulsion verursachter Erniedrigung der Ladungsdichte an der Oberfläche begründen [103], da beide Effekte auf Grund ihres unterschiedlichen Abstandes zur Oberfläche möglicherweise unterschiedlich auf die Wellenfunktion des ersten Bildpotentialzustandes wirken. Der auf diese Weise im CuPc-Modell definierte Oberflächendipol wäre, vergleichbar zum TiO-Dipol, dazu in der Lage die Bindungsenergie zu erhöhen. In der vorliegenden Arbeit soll darauf verzichtet werden, da die gezeigte Verschiebung von $\Delta E_{\text{BS}} = -0.08$ eV nur geringfügig die experimentelle Ungenauigkeit, die aus der Bestimmung der Austrittsarbeit resultiert, übertrifft. Die Austrittsarbeiten müssen in den durchgeführten 2PPE-Messungen über die niederenergetische Abschneidekante bestimmt werden. Auf Grund der niedrigen kinetischen Energie der Elektronen ist die Form und genaue Position der Kante anfällig gegenüber Störungen durch z.B. äußere elektrische Felder, gestreute Sekundärelektronen oder Raumladungseffekte. Die so entstehende Unsicherheit in der Bestimmung des Vakuumniveaus schlägt sich additiv in der auf dieses bezogenen Bindungsenergie nieder und beläuft sich auf mindestens ± 50 meV. Zusätzlich wird im nächsten Abschnitt gezeigt werden, dass eine Extrapolation von $N = 100$ auf unendlich kleine Schritte bei $N \rightarrow \infty$ eine weitere Absenkung der theoretischen Kurven um ca. -0.01 eV hervorruft. Hierdurch verkleinert sich der effektive Unterschied zwischen Theorie und Experiment auf -0.07 eV. Folglich sind die theoretische und experimentelle Bindungsenergie im Rahmen des 1.5-fachen Fehlerintervalls verträglich. Darüber hinaus wurde die Bindungsenergie des ersten Bildpotentialzustandes von CuPc/Ag(111) von Muller et al. zu -0.87 eV bestimmt [69] (vgl. Tabelle 7.1). Dieser Wert ist ebenso in guter Übereinstimmung mit der Bindungsenergie der unverschobenen theoretischen Kurven aus Abb. 7.16 (a).

Zusammenfassend lassen sich über das aufgestellte Modell die gemessenen Bandstrukturen der ersten Bildpotentialzustände von CuPc und TiOPc reproduzieren. Insbesondere erklärt das Modell die unterschiedlichen Bandaufspaltungen des ersten Bildpotentialzustandes von CuPc und TiOPc sowie die gegenüber CuPc deutlich größere Bindungsenergie des ersten Bildpotentialzustandes bei TiOPc. Die unterschiedliche Größe der Bandaufspaltung korreliert direkt mit der Stärke der Lokalisierung. Der TiO-Dipol ist hauptverantwortlich für die erhöhte Bindungsenergie im TiOPc-Modell. Dies wird durch die geringe Absenkung, d.h. Erhöhung der Bindungsenergie,

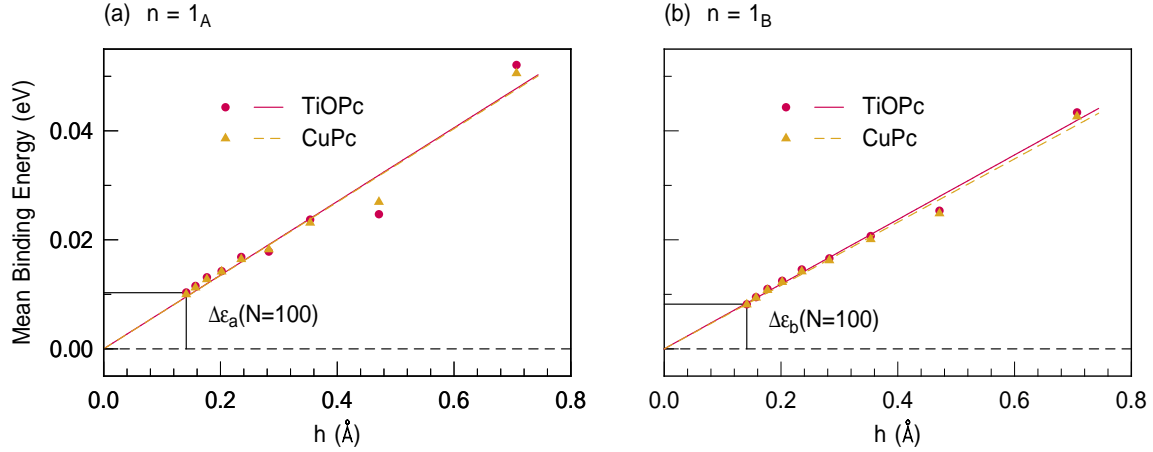


Abb. 7.17: Relative gemittelte Bindungsenergie des ersten Bildpotentialzustandes in Abhängigkeit der Diskretisierungsschrittweite h im CuPc- und TiOPc-Modell. (a) ϵ_a aufgetragen gegen h . ϵ_a bezeichnet den Mittelwert der Bandstruktur des niedrigsten Energieeigenwertes, der $n = 1_A$ abbildet. Symbole repräsentieren ϵ_a . Durchgezogene und gestrichelte farbige Linien stellen lineare Anpassungen an die berechneten ϵ_a dar und definieren den Nullpunkt der Energieachse. (b) ϵ_b aufgetragen gegen h . Lineare Anpassung, Normierung der Energieskala und grafische Darstellung erfolgen analog zu (a).

im CuPc-Modell im Vergleich zum ungestörten Bildpotentialzustand verdeutlicht. Der übernächste Abschnitt 7.2.6 diskutiert verschiedene Parameterabhängigkeiten des Modells im Detail und vertieft dabei den Vergleich zwischen Absenkung durch Lokalisierung am Potentialminimum bei CuPc und Einfluss des TiO-Dipols bei TiOPc. Für diese Rechnungen werden zur Optimierung der Rechenzeit kleinere N als bisher gewählt. Daher folgt zunächst ein kurzer Abschnitt, der die Konvergenz des Modells mit N belegt und die numerische Ungenauigkeit in Abhängigkeit von N abschätzt.

7.2.5 Numerische Konvergenz und Ungenauigkeit

Zur Betrachtung der numerischen Konvergenz und Ungenauigkeit in Abhängigkeit der gewählten Punktzahl N und der daraus folgenden Diskretisierungsschrittweite h werden Rechnungen des CuPc- und TiOPc-Modells für variierende N durchgeführt. Hierzu wird jeweils die Bandstruktur von TiOPc mit $\Delta\varphi = 7^\circ$ sowie CuPc mit $\Delta\varphi = 10^\circ$, in den in Abb. 7.15 und 7.16 gezeigten Schnitten, berechnet. $\Delta\varphi$ hat keinen Einfluss auf Konvergenz und Ungenauigkeit, weshalb keine separate Betrachtung von TiOPc mit $\Delta\varphi = 19^\circ$ erfolgt. Die Eigenwerte des $n = 1_A$ und des $n = 1_B$ werden jeweils separat gemittelt und in Abb. 7.17 gegen die Schrittweite h aufgetragen. In diesem Fall wird nicht über den Betrag gemittelt, sondern das Vorzeichen berücksichtigt, um zu zeigen, dass eine systematische Variation mit h vorliegt.

Der mittlere Energieeigenwert ϵ_a des $n = 1_A$ in Abb. 7.17 (a) fällt mit kleiner werdendem h nahezu linear ab. Folglich konvergieren die Rechnungen mit $h \rightarrow 0$ und

$N \rightarrow \infty$. Entsprechende lineare Anpassungsgeraden sind eingezeichnet. Der Nullpunkt der Energieskala ist auf den Wert der jeweiligen Gerade bei $h = 0$ definiert, d.h. auf den erwarteten Grenzwert $N \rightarrow \infty$. Aus der so aufgebauten Auftragung lässt sich direkt der Effekt des gewählten endlichen N erkennen. Für $N = 100$ ergibt sich eine maximal abgeschätzte numerische Ungenauigkeit von ca. $\Delta\epsilon_a \approx \pm 0.01$ eV. Insbesondere handelt es sich um einen systematischen numerischen Fehler, der die Energie um ca. 0.01 eV bei $N = 100$ gegenüber $N \rightarrow \infty$ überschätzt bzw. den Betrag der Bindungsenergie unterschätzt. Abb. 7.17 (b) beinhaltet die analoge Darstellung und Auswertung für den zweiten Energieeigenwert ϵ_b , der $n = 1_B$ bildet. Vergleichbar zu ϵ_a konvergiert auch ϵ_b im CuPc- und TiOPc-Modell nahezu linear mit h . Die abgeschätzte numerische Ungenauigkeit beläuft sich auf ca. $\Delta\epsilon_b \approx \pm 0.008$ eV. Wiederum handelt es sich um eine systematische numerische Abweichung.

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt die Konvergenz des aufgestellten TiOPc- und CuPc-Modells aufgezeigt und die numerische Ungenauigkeit quantifiziert werden. Im nachfolgenden Abschnitt werden Rechnungen für variierende Parameter vorgestellt. Um eine angemessene Berechnungszeit zu ermöglichen, beträgt die Punktzahl in diesen Berechnungen $N = 50$ statt der bisher gezeigten Rechnungen mit $N = 100$ bei festen Parametern. Aus Abb. 7.17 ist ersichtlich, dass mit einer numerischen Genauigkeit im Bereich von ca. ± 0.02 eV gerechnet werden muss. Die numerische Genauigkeit übertrifft nach dieser Abschätzung auch für $N = 50$ die experimentelle Genauigkeit und ist für die gewünschten relativen Betrachtungen im folgenden Kapitel völlig ausreichend.

7.2.6 Parameterabhängigkeit des Modells

Der folgende Abschnitt visualisiert und diskutiert die Abhängigkeit der Bandstruktur-Resultate des CuPc- und TiOPc-Modells vom freien Parameter w sowie den festen Parametern R_{mol} , d und $\Delta\phi_{\text{el}}$. Hierzu wird die Ladungsträgerdichte definiert und das elektrostatische Potential bestimmt. Um den numerischen Aufwand zu begrenzen, werden nicht die gesamten Bandstrukturen, sondern jeweils nur die ersten beiden Eigenwerte am $\bar{\Gamma}$ - und \bar{M} -Punkt der Brillouin-Zone berechnet. Der niedrigste Eigenwert am $\bar{\Gamma}$ -Punkt legt die Bindungsenergie fest, während die Differenz der Eigenwerte am \bar{M} -Punkt als ein Maß für die relative Änderung der Bandaufspaltung dient.

Abb. 7.18 (a) stellt die Bindungsenergie am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und (b) die Energiedifferenz am \bar{M} -Punkt in Abhängigkeit vom freien Parameter w dar. w entspricht, wie in Abschnitt 7.2.2 definiert und in Abb. 7.9 visualisiert, der halben Halbwertsbreite der gaußförmigen Ladungsverteilungen, die das Kupfer-, Titan- und Sauerstoffatom repräsentieren. w ist der einzige Parameter der nicht durch DFT-Rechnungen oder Experimente begründet und definiert wird. w ergibt sich folglich als alleiniger Anpassungsparameter des Modells. Aus diesem Grund soll der Einfluss von w als Erstes diskutiert werden. Der Betrag der Bindungsenergie für TiOPc in Abb. 7.18 (a) wächst

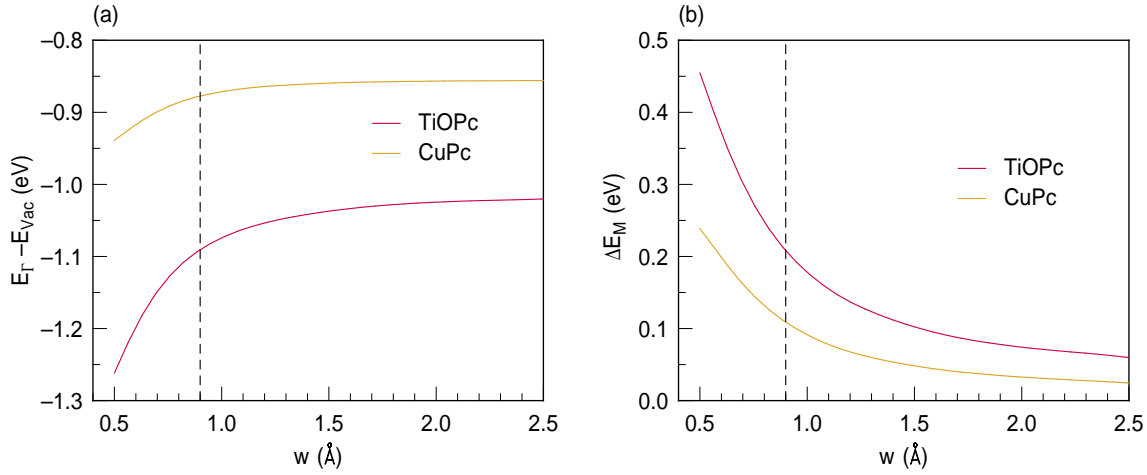


Abb. 7.18: Bindungsenergie (a) und Bandaufspaltung (b) in Abhängigkeit des freien, geometrischen Parameters w . Bandaufspaltung und Bindungsenergie steigen mit fallendem w . (a) Niedrigster Energieeigenwert bei $\vec{k} = 0$ im TiOPc und CuPc Modell. (b) Differenz der niedrigsten beiden Energieeigenwerte am \bar{M} -Punkt. Bindungsenergie und Bandaufspaltung lassen sich nicht unabhängig voneinander durch den Parameter w einstellen.

mit sinkendem w stark an. Der gleiche Trend wird, schwächer ausgeprägt, auch für CuPc beobachtet. Gleichzeitig steigt die Bandaufspaltung in Abb. 7.18 (b) für beide Fälle mit sinkendem w . Wiederum ist der Trend für TiOPc stärker ausgeprägt als für CuPc.

Diesem Verhalten liegen zwei Ursachen zu Grunde. Bei gleicher Ladung der Atome mit kleinerem w ergibt sich durch die höhere Ladungsdichte ein tieferes Potentialminimum zur Lokalisierung der Wellenfunktionen. Hierdurch erwartet man sowohl eine Absenkung der Bindungsenergie als auch eine Zunahme der Bandaufspaltung. Insbesondere würde eine vollständig delokalisierte Ladung keine Lokalisierung der Wellenfunktion und somit keine Bandaufspaltung verursachen. Ein weiterer Effekt in Abb. 7.18 ergibt sich aus der, im Modell gewünschten, Fixierung der durch TiOPc verursachten, elektrostatischen Austrittsarbeitsdifferenz $\Delta\phi_{el} = 0.2$ eV. Da der Abstand zwischen Titan- und Sauerstoffatom $d_{TiO} = 1.68$ Å unabhängig von w konstant bleibt und $w \ll \frac{d_{TiO}}{2}$ nicht erfüllt sein kann, schieben mit steigendem w die Ladungsschwerpunkte des TiO-Dipols auseinander. Effektiv vergrößert sich aus diesem Grund das intramolekulare Dipolmoment bei gleicher Gesamtladung im Modell. Folglich muss die Gesamtladung sinken, um bei steigendem w das gewünschte $\Delta\phi_{el} = 0.2$ eV zu fixieren. Dieser Effekt verstärkt den anfangs beschriebenen Lokalisierungseffekt bei gleicher Ladung. Ein kleineres w hat durch diesen Effekt nicht nur eine höhere Ladungsdichte auf Grund des kleineren Volumens zur Folge, sondern die Ladungsdichte steigt zusätzlich durch die Zunahme der Gesamtladung. Der Effekt zeigt sich auch bei CuPc, da die Gesamtladung des Kupferatoms von CuPc, gemäß Konstruktion des Modells, auf die halbe Ladung des Titanatoms von TiOPc, bei ansonst gleichen

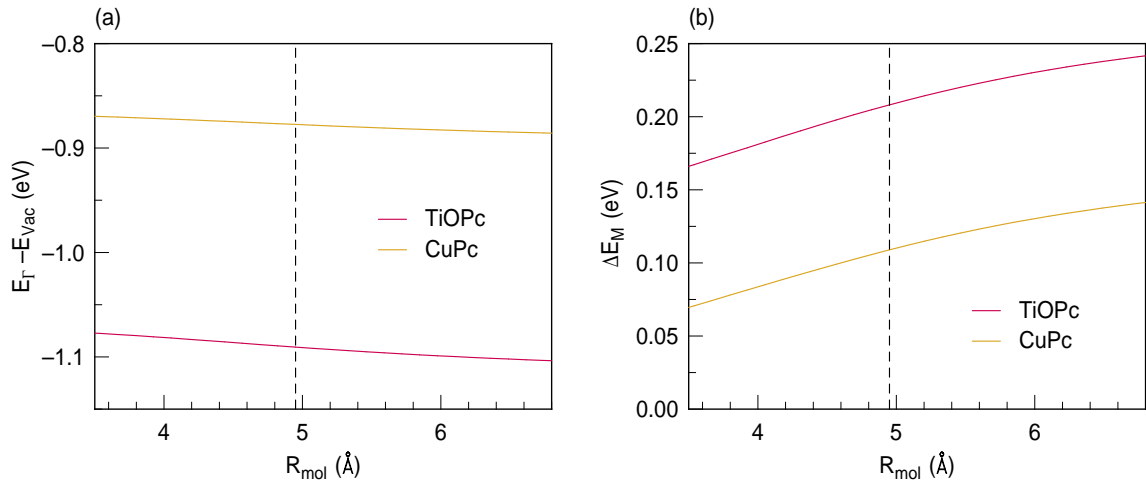


Abb. 7.19: Bindungsenergie (a) und Bandaufspaltung (b) in Abhängigkeit des geometrischen Parameters R_{mol} . Bandaufspaltung und Bindungsenergie wachsen mit steigendem R_{mol} . Der Einfluss von w in Abb. 7.18 übertrifft den Einfluss von R_{mol} deutlich.

geometrischen Parametern, normiert wird. Die unterschiedliche Stärke der Effekte zwischen CuPc und TiOPc ergibt sich aus der doppelt so tiefen Potentialmulde bei TiOPc.

w beschreibt die Ausdehnung der Kupfer-, Titan- und Sauerstoffladungsverteilungen. Die Ausdehnung der verbliebenen Ladungsverteilung des Molekülgerüsts wird über den Parameter R_{mol} festgelegt (vgl. Abschnitt 7.2.2 sowie Abb. 7.9). Die Auswirkung der Variation von R_{mol} in einem physikalisch vertretbaren Wertebereich wird in Abb. 7.19 dargestellt. Eine gestrichelte Linie markiert das im Modell verwendete $R_{\text{mol}} = 4.95$ Å. Die Beträge der Bindungsenergien von CuPc und TiOPc in Abb. 7.19 (a) steigen leicht mit zunehmendem R_{mol} . Gleichzeitig erhöht sich auch die Bandaufspaltung in Abb. 7.19 (b). Beide Effekte sind im Vergleich zum Einfluss von w klein. Sie beruhen auf der durch den Torus gebildeten Barriere. Diese Barriere hat auf Grund des großen Volumens des Torus eine geringe Höhe, die mit sinkendem Volumen bei gleicher Ladung auf Grund der Erhöhung der Ladungsdichte ansteigt. Diese Barriere erschwert eine Lokalisierung der Wellenfunktion in der Potentialmulde im Zentrum der Einheitszelle und verursacht die beschriebenen Auswirkungen.

Der Abstand des Moleküls zum Silbersubstrat $d_m = 3.28$ Å wurde für das Modell gemäß Abschnitt 7.2.1 und 7.2.2 aus DFT-Rechnungen extrahiert. Um den Einfluss einer unterschiedlichen Adsorptionshöhe zu untersuchen, wird dieser Wert in Abb. 7.20 als d bezeichnet und variiert. Die Umbenennung in d erfolgt, um zu verdeutlichen, dass sich die relativen, intramolekularen Abstände in diesem Fall nicht ändern, d.h. die Abstände des Kupfer-, Titan- und Sauerstoffatoms zum Molekültorus bleiben bei Variation von d konstant. Die Bindungsenergien bei TiOPc und CuPc in Abb. 7.20 (a) weisen ein Extremum zwischen ca. 3 und 4 Å auf. Für TiOPc ist dieses deutlicher

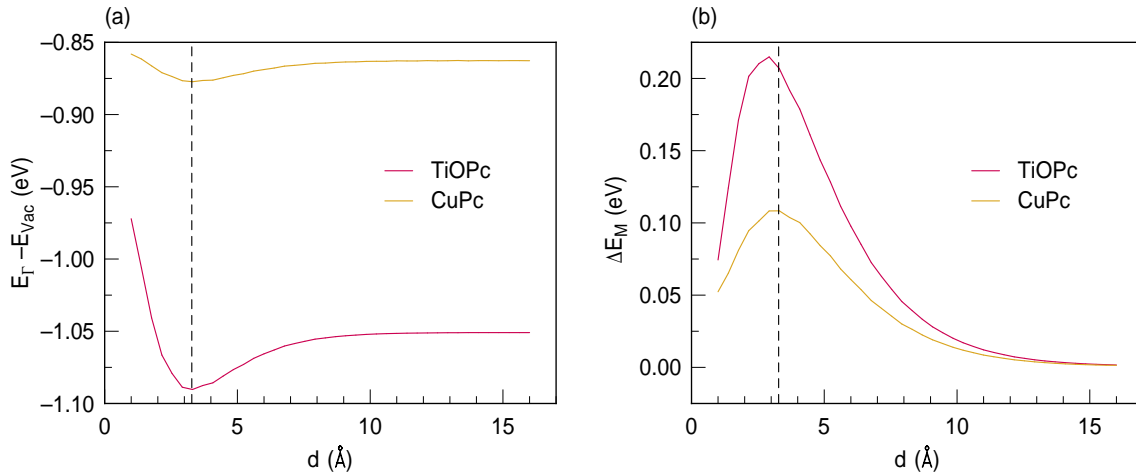


Abb. 7.20: Bindungsenergie (a) und Bandaufspaltung (b) in Abhängigkeit des geometrischen Parameters d . d legt den Molekül-Substrat-Abstand, d.h. die Adsorptionshöhe fest. Bandaufspaltung und Bindungsenergie folgen der Abstandsabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte des ungestörten ersten Bildpotentialzustandes. Der Betrag der Bindungsenergie bei TiOPc bleibt durch das vom TiO-Dipol verschobene Vakuumniveau auch für große d erhöht.

ausgeprägt. Die Bandaufspaltungen weisen ebenfalls ein Maximum in diesem Gebiet auf. Wiederum ist das Maximum für TiOPc ausgeprägter.

Die Verläufe lassen sich bei einer Betrachtung der ungestörten Wellenfunktion des ersten Bildpotentialzustandes störungstheoretisch begründen (siehe Grundlagen 2.4 oder Abb. 7.14). Die ungestörte Wahrscheinlichkeitsdichte des $n = 1$ weist einen vergleichbaren Verlauf zu den Abhängigkeiten in Abb. 7.20 auf. Die Abhängigkeiten begründen sich demnach aus der abstandsabhängigen Sensitivität der $n = 1$ Wellenfunktion gegenüber Störungen. Typische Adsorptionshöhen liegen für die betrachtete Molekülklasse auf Metalloberflächen im Bereich 2 bis 4 Å, d.h. in der Nähe des Sensitivitätsmaximums.

Für große Abstände d des Moleküls von der Oberfläche sollten Adsorbate gemäß dieser Überlegung keinen Einfluss auf den $n = 1$, auf Grund der verschwindenden Sensitivität der Wellenfunktion, ausüben. Die Bandaufspaltung in Abb. 7.20 (b) verhält sich gemäß dieser Erwartung. Die Bindungsenergie des TiOPc in Abb. 7.20 (a) hat zwar ein Maximum, aber dennoch weicht die Bindungsenergie bei großen d deutlich vom ungestörten ersten Bildpotentialzustand ab und verändert sich nicht mehr mit d . Diese Abweichung wird durch den TiO-Dipol verursacht. Befindet sich dieser deutlich oberhalb des Substrates und außerhalb der Sensitivität des $n = 1$, verschiebt er dort das Vakuumniveau. Der Bildpotentialzustand bindet jedoch weiterhin am unveränderten, lokalen Niveau unterhalb des Dipols. Hierdurch entsteht eine einfache Verschiebung der Bindungsenergie des ungestörten Bildpotentialzustandes bei ursprünglich ca. -0.85 eV um den Wert der durch den Dipol verursachten Austrittsenergieände-

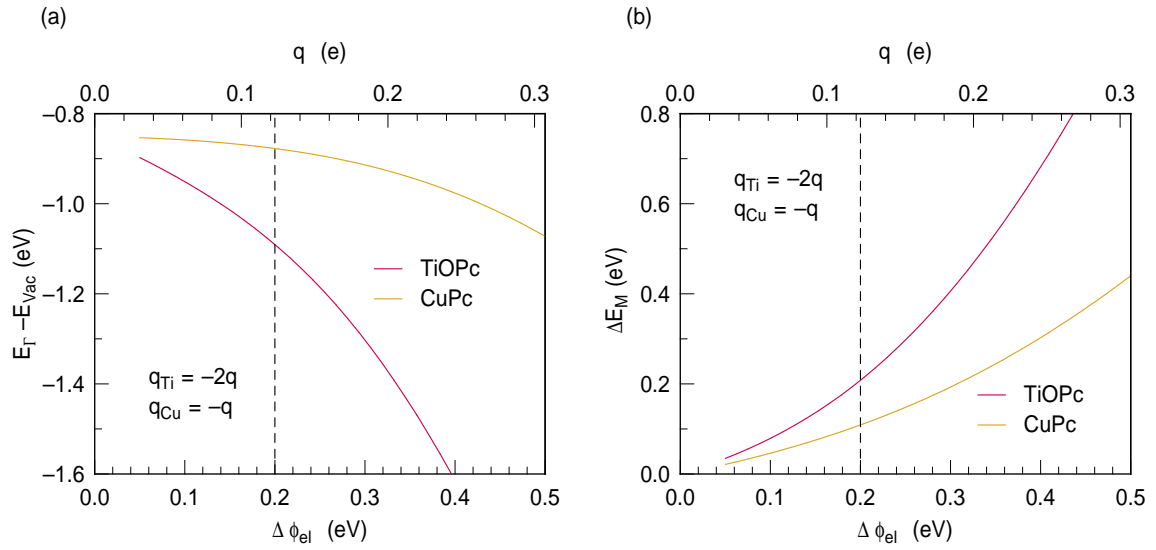


Abb. 7.21: Bindungsenergie (a) und Bandaufspaltung (b) in Abhängigkeit der elektrostatischen Austrittsarbeitsänderung des TiOPc $\Delta\phi_{\text{el}}$ bzw., äquivalent zu dieser, in Abhängigkeit der Ladung q .

zung $\Delta\phi_{\text{el}} = 0.2$ eV auf die in Abb. 7.20 (a) beobachteten ca. -1.05 eV.

Die Dipolstärke des TiOPc-Moleküls pro Fläche wird im Modell über die verursachte Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi_{\text{el}} = 0.2$ eV quantifiziert. Experimente und DFT-Rechnungen legen diesen Wert fest. Auf Grund der Linearität der Schrödingergleichung für Bloch-Funktionen und der Poisson-Gleichung entspricht eine Skalierung von $\Delta\phi_{\text{el}}$ direkt einer Skalierung der Ladungsdichten bei ansonsten gleichen geometrischen Parametern. Abb. 7.21 enthält entsprechende Rechnungen in Abhängigkeit von $\Delta\phi_{\text{el}}$. Der Betrag der Bindungsenergie in Abb. 7.21 (a) steigt mit steigendem $\Delta\phi_{\text{el}}$ sowohl für TiOPc als auch für CuPc deutlich an. Gleichzeitig steigt auch die Bandaufspaltung in Abb. 7.21 (b). Die beobachteten Effekte folgen direkt aus der Skalierung der Ladungsträgerdichte, die zu tieferen Potentialmulden für CuPc und TiOPc führt. Für TiOPc wird die Bindungsenergie zusätzlich noch durch den Einfluss des größeren TiO-Dipols mit steigendem $\Delta\phi_{\text{el}}$ abgesenkt.

Zusammenfassend wurde im vorliegenden Abschnitt die Abhängigkeit der Bindungsenergie und Bandaufspaltung im Modell von den Parametern w , R_{mol} , d und $\Delta\phi_{\text{el}}$ untersucht und diskutiert. Insbesondere aus der Variation von $\Delta\phi_{\text{el}}$ lassen sich mögliche Ansatzpunkte für weitergehende Experimente und Vorhersagen des Modells ableiten. Für TiOPc und CuPc konnte in den vorangegangenen Abschnitten eine gute Übereinstimmung bei einer gemeinsamen Ladungseinheit $-q$ erreicht werden, die zweifach auf das Titanatom und einfach auf das Kupferatom verteilt wird. Auf Grund der Linearität von q und $\Delta\phi_{\text{el}}$ ist diese Aussage äquivalent zur gemeinsamen Wahl von $\Delta\phi_{\text{el}} = 0.2$ eV in Abb. 7.21 für sowohl das TiOPc- als auch das CuPc-Modell. Bei Phthalocyaninen mit stärker polaren, zentralen Gruppen wie ClAlPc weisen Rechnun-

gen und Messungen an HOPG auf eine bis zu doppelt so große Austrittsarbeitsänderungen im Vergleich zu TiOPc hin [23]. Gemäß Modell fällt diesen also ein ungefähr doppelt so großes $\Delta\phi_{\text{el}}$ bzw. q zu. Falls sich die weiteren Parameter wie w für ClAlPc nicht zu stark unterscheiden, kann gemäß den Abhängigkeiten in Abb. 7.21 sowohl mit einer deutlich erhöhten Bindungsenergie als auch Bandaufspaltung im Vergleich zu TiOPc und CuPc gerechnet werden. Der genaue Wert der Bindungsenergie und Bandaufspaltung kann von der Darstellung gemäß Abb. 7.21 abweichen, da die Ladungen von Chloratom und Molekültorus für ClAlPc nicht mehr zwangsweise gleich sein müssen. Die zusätzliche Ladung q für ClAlPc könnte auch nur auf das Chlor- und Aluminiumatom verteilt werden und nicht auf den Molekültorus, d.h. die Abb. 7.21 zu Grunde liegende Beziehung für TiOPc

$$q_{\text{Ti}} = -2q \qquad q_{\text{O}} = q_{\text{mol}} = q$$

bei allen q sowie $\Delta\phi_{\text{el}}$ muss für ClAlPc nicht erhalten bleiben. Das Modell gilt allerdings nur weiterhin unter der Voraussetzung, dass die Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes nicht durch z.B. vergrößerte Hybridisierungseffekte auf Grund einer stärkeren Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung bei ClAlPc dominiert wird.

7.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes der Systeme 1 ML TiOPc/Ag(111) und 1 ML CuPc/Ag(111) experimentell bestimmt und ein theoretisches Modell entwickelt, das diese nicht nur reproduziert, sondern auch erklärt. Der Einfluss des TiO-Dipols wurde hierbei herausgearbeitet.

2PPE-Messungen zeigen einen deutlichen Unterschied in der Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes zwischen der adsorbatbedeckten und der sauberen Silberoberfläche. Dieser Unterschied äußert sich hauptsächlich in einer erhöhten Bindungsenergie und einer entstehenden Bandaufspaltung, welche am Rand der Brillouin-Zone des jeweiligen Adsorbatgitters auftritt. Bandaufspaltung und Bindungsenergie fallen für das polare TiOPc wiederum größer aus als für das nicht polare CuPc auf Ag(111).

Um den Ursprung der entstehenden Bandaufspaltung und erhöhten Bindungsenergien dieser experimentell ermittelten Bandstrukturen verstehen zu können, wurde ein theoretisches Modell entwickelt. Dieses theoretische Modell basiert auf einer dreidimensionalen Rechnung, die den entscheidenden Einfluss der Adsorbate auf die Bandstruktur und Wellenfunktion des ersten Bildpotentialzustandes auf elektrostatische Modellpotentiale des CuPc- und TiOPc-Moleküls zurückführt. Hierzu wurden systematisch physikalisch-chemisch motivierte Ladungsträgerverteilungen des CuPc und TiOPc-Moleküls konstruiert.

Die numerische Lösung der Poisson-Gleichung in drei Dimensionen für die jeweilige konstruierte Ladungsträgerverteilung liefert die zugehörigen elektrostatischen

Potentiale über der Metalloberfläche. Diese elektrostatischen Potentiale werden auf ein Modell-Bildpotential aufaddiert, um ihren Einfluss auf den ersten Bildpotentialzustand zu berechnen. Die numerische Lösung der Schrödingergleichung für Bloch-Funktionen in Abhängigkeit des Wellenvektors in drei Dimensionen ermöglicht die Berechnung der Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes in den konstruierten Potentialen. Für moderate Dipolstärken führt ein Störungsansatz, der nur das elektrostatische Potential und nicht das Modell-Bildpotential berücksichtigt, zu vergleichbaren Ergebnissen. Die zusätzliche Berücksichtigung des Modell-Bildpotentials erschließt jedoch einen größeren Gültigkeitsbereich in den Parameter wie der Dipolstärke (siehe Anhang A).

Das aufgestellte Modell reproduziert und erklärt die experimentellen Bandstrukturen des ersten Bildpotentialzustandes von 1 ML TiOPc und 1 ML CuPc auf Ag(111) mit nur einem gemeinsamen, geometrischen Anpassungsparameter, der die Ausdehnung der Ladungsträgerverteilung des Dipols reguliert. Die erhaltene Ausdehnung liegt hierbei in einem physikalisch begründbaren Wertebereich. Die Bandaufspaltung wird auf eine Lokalisierung der Wellenfunktion des ersten Bildpotentialzustandes an der positiven Ladungsdichte der Metallatome zurückgeführt. Diese bilden elektrostatische Potentialmulden. Auf Grund der größeren Ladung des Titanatoms im Vergleich zum Kupferatom, treten bei TiOPc größere Bandaufspaltungen auf. Der Betrag der Bindungsenergien wird ebenfalls durch diese Lokalisierung erhöht. Zusätzlich vergrößert der TiO-Dipol die Bindungsenergie des $n = 1$ für TiOPc/Ag(111). Insgesamt beeinflusst der TiO-Dipol die Bindungsenergie und Bandaufspaltung deutlich. Insbesondere für polare Moleküle mit noch größeren intramolekularen Dipolmomenten als TiOPc erwartet man gemäß dem aufgestellten Modell noch größere Bandaufspaltungen und Bindungsenergien, wie eine Variation der Parameter des Modells am Ende des Kapitels zeigt.

7.4 Ausblick und Anwendung

In der Einleitung des Kapitels wurde die Betrachtung polarer Moleküle unter anderem mit ihrer potentiellen Anwendung zur Verschiebung von Energieniveaus an Ober- und Grenzflächen motiviert [22–24, 126–129]. Ein Beispiel für eine solche Anwendung ist einer aktuellen theoretischen Studie [129] entnommen und wird in Abb. 7.22 dargestellt. In dieser Studie wird unter anderem an dem Modellsystem einer interkalierten Lage TiOPc zwischen zwei Van-der-Waals gebundenen Lagen des zweidimensionalen Halbleiters Molybdändisulfid (MoS_2) die Möglichkeit aufgezeigt, mittels periodisch angeordneter, orientierter intramolekularer Dipole gezielt gewünschte Bandanordnungen zwischen Halbleiterlagen zu konstruieren und diese so nach Bedarf zu funktionalisieren [129].

Abb. 7.22 beinhaltet DFT-Rechnungen der Zustandsdichte in den jeweiligen La-

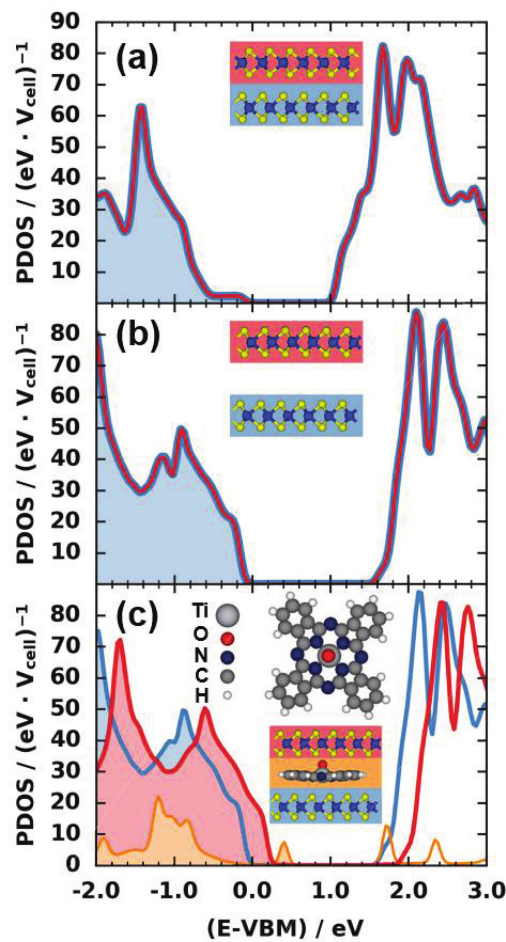


Abb. 7.22: Partielle Zustandsdichten der unterschiedlichen Lagen in verschiedenen MoS₂-TiOPc-Systemen aufgetragen gegen die Energie relativ zum Valenzbandmaximum aus [129]. (a) Bilage MoS₂. Die Zustandsdichte der beiden Lagen ist gleich. (b) Zwei durch Vakuum separierte Lagen MoS₂. Beide Lagen weisen weiterhin identische partielle Zustandsdichten auf. (c) Zwei durch eine interkalierte TiOPc-Lage separierte MoS₂-Lagen. Die Zustandsdichten der Lagen verschieben auf Grund der periodisch angeordneten intramolekularen TiO-Dipole gegeneinander.

gen aufgetragen gegen die Energie relativ zum Valenzbandmaximum. In Abb. 7.22 (a) ist die Zustandsdichte von zwei Lagen MoS₂ gezeigt. Beide Lagen sind äquivalent, so dass ihre Zustandsdichten übereinstimmen [129]. Wird der Abstand zwischen den Lagen vergrößert ergibt sich eine Veränderung und ein Vershub der Zustandsdichten auf Grund der unterschiedlichen dielektrischen Umgebung, jedoch bleiben weiterhin die Zustandsdichten beider Lagen identisch [siehe Abb. 7.22 (b)]. Fügt man hingegen periodisch angeordnete Dipole in Form der intramolekularen TiO-Dipole einer orientierten TiOPc-Lage zwischen die Lagen ein, so verschieben die Zustandsdichten der zweidimensionalen MoS₂-Lagen zwischen 0.2–0.3 eV gegeneinander [129]. Dieses Konzept lässt sich auf verschiedene zweidimensionale Van-der-Waals Materialien

übertragen und gestattet eine Vielzahl von Funktionalisierungsmöglichkeiten wie die Konstruktion von Quantentöpfen, Quantenkaskaden oder allgemein Typ-I- sowie Typ-II-Bandanordnungen [129].

Unabhängig von der experimentellen Realisierbarkeit, welche möglicherweise zur Stabilisierung der interkalierten TiOPc-Lage eine chemische Vernetzung der Phthalocyanine [129] oder eine andere Form der experimentellen Umsetzung eines periodischen, zweidimensionalen Dipolgitters benötigt, zeigt diese Studie interessante Anwendungspotentiale auf. Darüber hinaus ist sie komplementär zur in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchung des Bildpotentialmodellsystems. Während die Studie [129] sich auf die Verschiebung der Bandstrukturen der Halbleiterlagen konzentriert, stellt der erste Bildpotentialzustand ein idealisiertes Modellsystem eines angeregten, parallel delokalisierten Zustandes in der interkalierten TiOPc-Dipollage dar. Für die zweidimensionalen Halbleiter wird aufgrund der Abschirmung innerhalb der Halbleiterlagen keine ausgeprägte lokale Korrugation des elektrostatischen Potentials vorausgesagt [129]. Im zurückliegenden Kapitel wurde anhand des ersten Bildpotentialzustandes gezeigt, dass dies für angeregte Zustände innerhalb der TiOPc-Dipollage nicht zwangsläufig gilt. Darüber hinaus können solche Zustände auf Grund ihrer räumlichen Lokalisierung zwischen den Lagen abhängig von ihren Bindungsenergien eine Rolle im Ladungstransfer zwischen den Lagen spielen, weshalb ihre Bandstrukturen von Interesse für die Funktionalität der konstruierten Systeme sind.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die elektronische Struktur von TiOPc auf Ag(111) und der Einfluss des TiOPc/Ag(111)-Grenzflächenzustandes auf die Ladungsträgedynamik dünner molekularer Schichten untersucht.

XPS an den Rumpfniveaus der Molekülatome quantifizierte die unterschiedlichen Wechselwirkungen von TiOPc mit Ag(111) oder HOPG als Substrat. Auf Silber tritt eine stärkere Wechselwirkung der ersten adsorbierten Monolage mit dem Substrat als auf HOPG auf. Röntgen-Absorptions-Spektroskopie-Messungen (XAS) unterstützen die in der Literatur über Infrarotspektroskopie und STM vorhergesagte *oxygen-up* Adsorptionsgeometrie der Monolage TiOPc auf Ag(111). Der Diamagnetismus des Titanatoms in der Monolage TiOPc auf Ag(111) bleibt gemäß dem gemessenen zirkularen magnetischen Röntgendichroismus (XMCD) trotz der Molekül-Substrat-Wechselwirkung erhalten. Die Anordnung der Valenzniveaus der PTCDA/TiOPc Heterostruktur auf Ag(111) wurde mittels UPS charakterisiert. Der HOMO des PTCDA liegt zwischen 0.95–1.00 eV unter dem HOMO des TiOPc. Der aus den Austrittsarbeitsänderungen zwischen der ersten und zweiten Lage TiOPc auf Ag(111) bestimmte Beitrag des intramolekularen Dipols zur Austrittsarbeit beläuft sich auf 0.2 eV.

Detailliert wurde die Bandstruktur des ersten Bildpotentialzustandes ($n = 1$) von 1 ML TiOPc auf Ag(111) mittels 2PPE untersucht und der Einfluss des intramolekularen TiO-Dipols auf diese herausgearbeitet. Der $n = 1$ von 1 ML TiOPc/Ag(111) besitzt eine ungewöhnlich hohe Bindungsenergie von 1.1 eV und eine große Bandaufspaltung von 0.35 eV in der Nähe des \bar{M} -Punktes der Brillouin-Zone. Im Gegensatz hierzu liegt der erste Bildpotentialzustand der Monolage des unpolaren CuPcs bei einer Bindungsenergie von 0.9 eV, vergleichbar zum ersten Bildpotentialzustand der unbedeckten Silberoberfläche, und weist eine geringe Bandaufspaltung von 0.15 eV auf. Um zu untersuchen, ob die deutlich größere Bindungsenergie und Bandaufspaltung der TiOPc-Monolage auf Ag(111) durch den intramolekularen TiO-Dipol verursacht werden kann, wurde ein Modell entwickelt. Die Moleküle werden hierbei über chemisch-motivierte, intramolekulare Ladungsverteilungen modelliert und ihr zugehöriges elektrostatisches Potential im periodischen Monolagengitter über der Silber-Metalloberfläche in drei Dimensionen berechnet. Dieses Modell kann die Bandstruktur des $n = 1$ von TiOPc und CuPc mit physikalisch begründbaren Parametern repro-

duzieren. Eine Ladungstrennung zwischen zentralem Metallatom- und Molekülgerüst führt zur Bandaufspaltung des $n = 1$ der CuPc-Monolage. Die gegenüber CuPc erhöhte Bindungsenergie des $n = 1$ von TiOPc wird direkt auf den intramolekularen TiO-Dipol zurückgeführt. Die erhöhte Bandaufspaltung dagegen wird nicht alleinig durch den Dipol verursacht. Sie folgt aus den sich gegenseitig verstärkenden Beiträgen des Dipols und des Molekülgerüsts, da ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der Tiefe der elektrostatischen Potentialmulden und der verursachten elektronischen Korrugation besteht.

Für 1 ML und 2 ML TiOPc/Ag(111) konnte mittels 2PPE ein zu PTCDA/Ag(111) analoger, Shockley-artiger unbesetzter Grenzflächenzustand an der Molekül-Metall Grenzfläche identifiziert werden. Die Energien der Grenzflächenzustände relativ zur Fermi-Energie betragen 0.23 eV bzw. 0.33 eV. Die effektiven Massen belaufen sich auf $0.53 m_e$ für 1 ML und $0.67 m_e$ für 2 ML TiOPc/Ag(111). Die zugehörigen Lebensdauern von Elektronen in den Grenzflächenzuständen wurden zu 198 fs an 1 ML bzw. 52 fs an 2 ML TiOPc/Ag(111) bestimmt.

Die Systeme 2 ML TiOPc, 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc, 4 ML TiOPc und 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc auf Ag(111) haben sich als außerordentlich erfolgreich erwiesen, um den Ladungstransfer aus molekularen Schichten oberhalb der ersten Lage über den Grenzflächenzustand in den Silberfestkörper nachzuweisen und systematisch zu charakterisieren. TiOPc und PTCDA bilden ein Donor/Akzeptor Paar und ihre nicht überlappenden optischen Anregungsenergien ermöglichen molekülselektive Untersuchungen. 2PPE-Messungen offenbaren Resonanzen der Population des Grenzflächenzustandes in Abhängigkeit der Anregungsenergie, die mit den optischen Exzitonenresonanzen der Moleküle in den zweiten bis vierten organischen Lagen übereinstimmen. Diese werden als Befüllung des Grenzflächenzustandes durch einen Elektronentransfer aus den jeweiligen angeregten Molekülschichten interpretiert. Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen bestätigen diese Interpretation und ermöglichen es, dem Transferprozess direkt zeitaufgelöst zu folgen und ihn über Transferzeiten zu quantifizieren. Insgesamt zeigt sich ein effizienter Ladungstransfer aus den molekularen Schichten in den Grenzflächenzustand und anschließend in den Silberfestkörper. Die Transferzeiten hängen entscheidend vom Molekül-Metall-Abstand sowie von der, durch die Molekülspezies bedingten, energetischen Anordnung der beteiligten Zustände ab. So belaufen sie sich unter anderem auf 18 fs aus der zweiten TiOPc-Lage, auf 51 fs aus der dritten/vierten TiOPc-Lage oder auf 159 fs aus der dritten/vierten PTCDA-Lage in den TiOPc/Ag(111)-Grenzflächenzustand, während aus der fünften/sechsten PTCDA-Lage auf 4 ML TiOPc kein effizienter Transfer in den Grenzflächenzustand auftritt. Die Transfereffizienz sinkt, d.h. die Transferzeiten steigen, für einen steigenden Molekül-Metall-Abstand. Die lokale Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion des Grenzflächenzustandes fällt mit steigendem Abstand von der Metalloberfläche stark ab. Die Abstandsabhängigkeit des Transfers folgt direkt aus dem abstandsabhängigen Überlapp der Grenzflächenwellenfunktion mit dem jeweiligen angeregten

Molekülorbital. Um die Abhängigkeit von der energetischen Anordnung im Detail verstehen zu können, sind weiterführende theoretische Berechnungen wünschenswert. Diese sind jedoch anspruchsvoll, da sie gleichzeitig die Dynamik von Elektronen und Exzitonen sowie die Kernbewegungen berücksichtigen müssen.

Bei den hier am Modell TiOPc/Ag(111) durch den intramolekularen Dipol verursachten Bandstrukturänderungen am ersten Bildpotentialzustand sowie beim beobachteten Transfer über den Grenzflächenzustand handelt es sich um allgemeine Phänomene, die in verschiedenen organischen Systemen zu erwarten sind. Insbesondere ein von einem möglichen Grenzflächenzustand induzierter Transferkanal sollte bei vergleichbaren Systemen in der Nähe des Molekül-Metall-Kontaktes, z.B. bei der Beschreibung makroskopischer Größen wie der Leitfähigkeit, berücksichtigt werden.

Kapitel 9

Abstract

The present thesis investigated the polar titanylphthalocyanine (TiOPc) on Ag(111) with a focus on the influence of the metal/organic interface on electronic structure and charge transfer. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the TiOPc core levels shows a stronger molecule-substrate interaction of TiOPc with Ag(111) compared to HOPG. X-ray absorption spectroscopy (XAS) confirms the *oxygen-up* adsorption configuration of 1 ML TiOPc on Ag(111). Furthermore, x-ray magnetic circular dichroism measurements (XMCD) prove the absence of paramagnetism of the Ti-atom in the TiOPc monolayer on Ag(111). The band offset between the HOMOs of TiOPc and perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) in the PTCDA/TiOPc/Ag(111) heterostructure amounts to 0.95–1.00 eV as was shown by ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS).

The band structure of the unoccupied first image state of 1 ML TiOPc/Ag(111) exhibits a pronounced increase in binding energy and band gap compared to the non-polar copper phthalocyanine (CuPc). An electrostatic model was constructed that explains these observations. A positive charge at the metal center surrounded by a negative charge on the molecular backbone models the phthalocyanines. Furthermore, an additional positive and negative charge form the intramolecular dipole of TiOPc. The intramolecular dipole of TiOPc is directly responsible for the increase in binding energy. The increase in band gap, on the other hand, is caused by a nonlinear superposition of the intramolecular charge distribution and the dipole. The observed effects can be generalized and are expected to occur on a variety of electronic states in the presence of periodically arranged dipoles.

An unoccupied Shockley-type metal/organic interface state (IS) was found on 1 ML and 2 ML TiOPc/Ag(111) at an energy of 0.23 eV and 0.33 eV, respectively. Time-resolved 2PPE measurements were performed to clarify the influence of this interface state on charge transfer dynamics at metal-molecule contacts. In addition, TiOPc was combined with PTCDA. TiOPc and PTCDA form a donor-acceptor pair with disjoint optical gaps. A tuneable pump pulse ranging from 1.6 to 2.5 eV allowed a selective excitation of the molecular species. A strong resonant enhancement of the IS intensity was observed for pump photon energies matching the optical gaps of the molecules in the first four layers. Time-resolved measurements showed a delayed po-

pulation of the IS in resonance. The resonances result from an optical excitation of excitons in the organic layers followed by an efficient ultrafast electron transfer into the IS. The transfer time critically depends on the molecule-metal distance and the energetic alignment of the involved levels. It grows from 18 fs for electrons from the second layer of 2 ML TiOPc/Ag(111) up to 159 fs for electrons from the third and fourth layer of 2 ML PTCDA/2 ML TiOPc/Ag(111). No efficient IS-related transfer could be observed any longer for electrons from the fifth and sixth organic layer in 2 ML PTCDA/4 ML TiOPc/Ag(111). In conclusion, the results highlight the capability of interface states to mediate charge transfer at metal/organic contacts.

Anhang A

Störungstheoretische Modellierung des $n=1$

In Kapitel 7 in Abschnitt 7.2.4 liegt der Modellierung des ersten Bildpotentialzustandes des TiOPc/Ag(111)-Systems ein Potential ϕ_{tot} zugrunde (siehe Gl. 7.13). Dieses ergibt sich als Summe aus einem elektrostatischen Potential ϕ_{el} und einem Modell-Bildpotential ϕ_{ip} . Die Bandstruktur berechnet sich aus einer Lösung der dreidimensionalen Schrödingergleichung eines Elektrons in diesem Potential. Dieser Ansatz der Modellierung soll im Nachfolgenden kurz mit einem traditionellen störungstheoretischen Ansatz [133] verglichen werden.

Störungstheoretisch kann auf das Modell-Bildpotential ϕ_{ip} verzichtet werden, falls ϕ_{el} als Störung der Bildpotentialwellenfunktionen aus Gl. 2.10 senkrecht zur Oberfläche aufgefasst wird. In Störungstheorie erster Ordnung erfolgt eine Korrektur der Energie, die sich direkt aus dem Skalarprodukt der ungestörten Wellenfunktion mit dem Störpotential ergibt [133]. In zweiter Ordnung können zusätzlich noch die Wellenfunktionen der höheren Bildpotentialzustände beimischen und eine weitere Energiekorrektur verursachen [133]. Abb. A.1 vergleicht die verschiedenen theoretischen Ansätze über die Bindungsenergie am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und die Bandaufspaltung am \bar{M} -Punkt des ersten Bildpotentialzustandes von TiOPc/Ag(111) in Abhängigkeit der Dipolstärke $\Delta\phi_{\text{el}}$. Die roten Kurven in Abb. A.1 (a) und (c) zeigen die Ergebnisse der Modellierung mit dem Gesamtpotential ϕ_{tot} . Diese entsprechen den gleichfarbigen Kurven in Abb. 7.21. Die schwarzen und blauen Kurven entstammen Störungstheorie erster bzw. zweiter Ordnung.

Die Kurven zeigen für alle theoretischen Ansätze in Abhängigkeit der Dipolstärke die gleiche Tendenz. Bindungsenergie und Bandaufspaltung wachsen mit der Dipolstärke. Wie für den Fall erwartet, dass es sich bei der Berechnung über ϕ_{tot} um die genaueste der drei Approximationen handelt, liefert die Störungstheorie in zweiter Ordnung eine bessere Approximation an die Berechnung über ϕ_{tot} als in erster Ordnung. Abb. A.1 (b) beinhaltet das Verhältnis der Bindungsenergien aus störungstheoretischer Berechnung und vollständiger Berechnung über ϕ_{tot} . Das Verhältnis der Bandaufspaltungen wird von Abb. A.1 (d) visualisiert. Die relative Abweichung der Bindungsenergie nimmt im gezeigten $\Delta\phi_{\text{el}}$ -Bereich von $\pm 10\%$ auf ± 5 Prozent beim

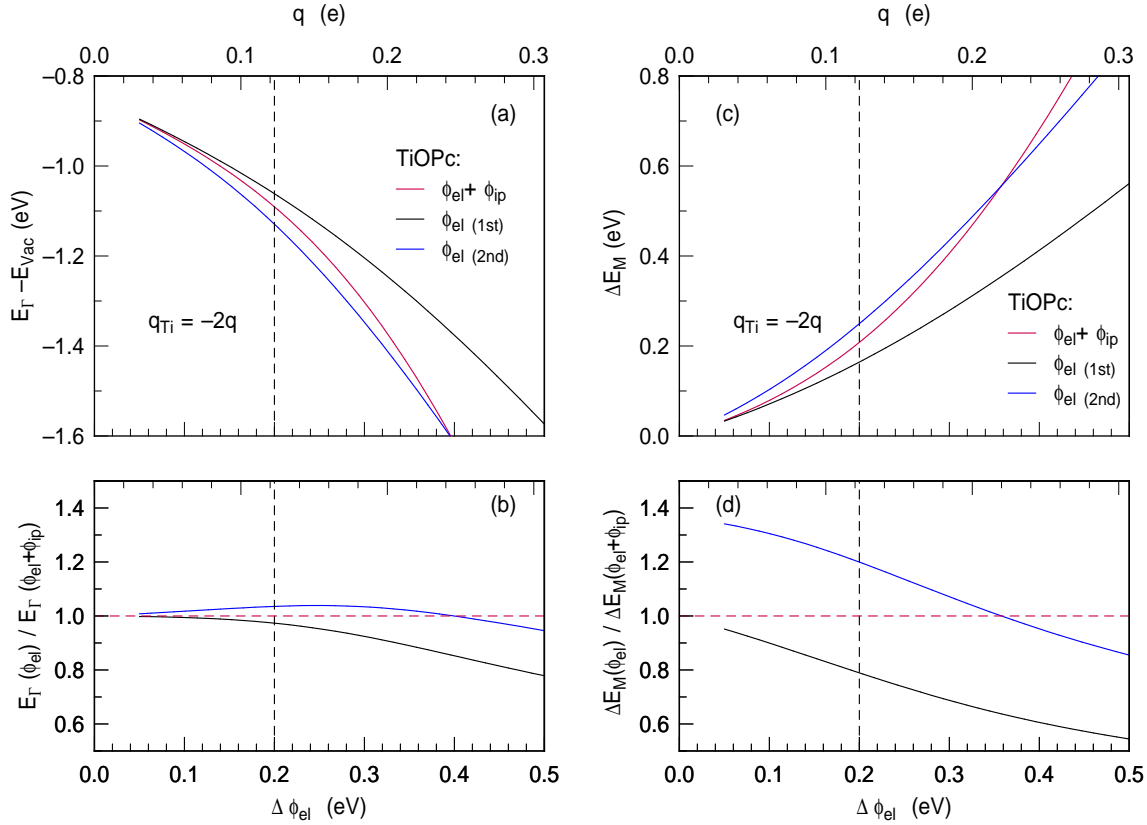


Abb. A.1: Vergleich der Modellierung des ersten Bildpotentialzustandes von TiOPc/Ag(111) über $\phi_{\text{tot}} = \phi_{\text{el}} + \phi_{\text{ip}}$ mit einer störungstheoretischen Modellierung erster (1st) und zweiter (2nd) Ordnung, die nur ϕ_{el} berücksichtigt. (a) Bindungsenergie am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und (c) Bandaufspaltung am \bar{M} -Punkt in Abhängigkeit der Dipolstärke. (b) und (d) zeigen die relativen Abweichungen der Störungstheorie im Vergleich zur Berechnung über ϕ_{tot} .

Übergang von erster zu zweiter Ordnung Störungstheorie ab. Die relative Abweichung der Bandaufspaltung sinkt gleichzeitig von $\pm 45\%$ auf $\pm 30\%$. Die Absenkung dieser relativen Abweichung fällt geringer aus, da die Berechnung der Bandaufspaltung ΔE_M aus Differenzbildung zweier Energieeigenwerte erfolgt. Diese Energieeigenwerte sind für kleine Dipolstärken deutlich größer als die Bandaufspaltung. Daraus folgt eine größere Anfälligkeit der relativen Abweichung der Bandaufspaltung bei kleinen Dipolstärken gegenüber kleinen absoluten Abweichungen der Energieeigenwerte. Insgesamt gilt in Störungstheorie erster und zweiter Ordnung, dass die absoluten und relativen Abweichungen der Bindungsenergie und Bandaufspaltung mit steigender Dipolstärke $\Delta\phi_{\text{el}}$ zunehmen. Für die relative Abweichung von ΔE_M in zweiter Ordnung zeigt sich dies erst im nicht mehr dargestellten Bereich $\Delta\phi_{\text{el}} > 0.5$ eV.

Zusammenfassend führen die drei vorgestellten theoretischen Ansätze zu vergleichbaren Ergebnissen. Insbesondere für steigende $\Delta\phi_{\text{el}}$ weist jedoch die Modellierung über das Potential ϕ_{tot} eine höhere Genauigkeit auf.

Literaturverzeichnis

- [1] C. W. Tang, *Two-Layer Organic Photovoltaic Cell*, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986).
- [2] M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature **414**, 338 (2001).
- [3] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Organic Electroluminescent Diodes*, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
- [4] U. Mitschke and P. Bäuerle, *The Electroluminescence of Organic Materials*, Journal of Materials Chemistry **10**, 1471 (2000).
- [5] L. Xiao, Z. Chen, B. Qu, J. Luo, S. Kong, Q. Gong, and J. Kido, *Recent Progresses on Materials for Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices*, Advanced Materials **23**, 926 (2011).
- [6] M. Gruenewald, C. Sauer, J. Peuker, M. Meissner, F. Sojka, A. Schöll, F. Reinert, R. Forker, and T. Fritz, *Commensurism at Electronically Weakly Interacting Phthalocyanine/PTCDA Heterointerfaces*, Phys. Rev. B **91**, 155432 (2015).
- [7] T. Breuer and G. Witte, *Controlling Nanostructures by Templated Templates: Inheriting Molecular Orientation in Binary Heterostructures*, ACS Applied Materials & Interfaces **7**, 20485 (2015).
- [8] M. Muntwiler, Q. Yang, W. A. Tisdale, and X. Y. Zhu, *Coulomb Barrier for Charge Separation at an Organic Semiconductor Interface*, Phys. Rev. Lett. **101**, 196403 (2008).
- [9] E. Varene, L. Bogner, C. Bronner, and P. Tegeder, *Ultrafast Exciton Population, Relaxation, and Decay Dynamics in Thin Oligothiophene Films*, Phys. Rev. Lett. **109**, 207601 (2012).
- [10] K. Kolata, T. Breuer, G. Witte, and S. Chatterjee, *Molecular Packing Determines Singlet Exciton Fission in Organic Semiconductors*, ACS Nano **8**, 7377 (2014).
- [11] N. R. Monahan, K. W. Williams, B. Kumar, C. Nuckolls, and X. Y. Zhu, *Direct Observation of Entropy-Driven Electron-Hole Pair Separation at an Organic Semiconductor Interface*, Phys. Rev. Lett. **114**, 247003 (2015).
- [12] H. Song, M. A. Reed, and T. Lee, *Single Molecule Electronic Devices*, Adv. Mater. **23**, 1583 (2011).

- [13] M. Ratner, *A Brief History of Molecular Electronics*, Nat. Nanotechnol. **8**, 378 (2013).
- [14] I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, and A. Kahn, *Organic Semiconductor Interfaces: Electronic Structure and Transport Properties*, Appl. Surf. Sci. **166**, 354 (2000).
- [15] A. E. Jailaubekov, A. P. Willard, J. R. Tritsch, W. L. Chan, N. Sai, R. Gearba, L. G. Kaake, K. J. Williams, K. Leung, P. J. Rossky, and X. Y. Zhu, *Hot Charge-Transfer Excitons Set the Time Limit for Charge Separation at Donor/Acceptor Interfaces in Organic Photovoltaics*, Nat. Mater. **12**, 66 (2013).
- [16] A. Rinn, T. Breuer, J. Wiegand, M. Beck, J. Hübner, R. C. Döring, M. Oestreich, W. Heimbrodt, G. Witte, and S. Chatterjee, *Interfacial Molecular Packing Determines Exciton Dynamics in Molecular Heterostructures: The Case of Pentacene-Perfluoropentacene*, ACS Applied Materials & Interfaces **9**, 42020 (2017).
- [17] C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer, *Electron Lifetime in a Shockley-Type Metal-Organic Interface State*, Phys. Rev. Lett. **101**, 146801 (2008).
- [18] N. Koch, *Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces*, ChemPhysChem **8**, 1438 (2007).
- [19] P. Jakob, N. L. Zaitsev, A. Namgalies, R. Tonner, I. A. Nechaev, F. S. Tautz, U. Höfer, and D. Sanchez-Portal, *Adsorption Geometry and the Interface States: Relaxed and Compressed Phases of NTCD/Ag(111)*, Phys. Rev. B **94**, 125436 (2016).
- [20] L. Fernandez, S. Thussing, A. Mänz, G. Witte, A. X. Brión-Ríos, P. Cabrera-Sanfelix, D. Sanchez-Portal, and P. Jakob, *Structural and Vibrational Properties of the TiOPc Monolayer on Ag(111)*, J. Phys. Chem. C **121**, 1608 (2017).
- [21] L. Fernandez, S. Thussing, A. Mänz, J. Sundermeyer, G. Witte, and P. Jakob, *The Discrete Nature of Inhomogeneity: The Initial Stages and Local Configurations of TiOPc During Bilayer Growth on Ag(111)*, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 2495 (2017).
- [22] H. Fukagawa, H. Yamane, S. Kera, K. K. Okudaira, and N. Ueno, *Experimental Estimation of the Electric Dipole Moment and Polarizability of Titanyl Phthalocyanine Using Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Phys. Rev. B **73**, 041302 (2006).
- [23] H. Fukagawa, S. Hosoumi, H. Yamane, S. Kera, and N. Ueno, *Dielectric Properties of Polar-Phthalocyanine Monolayer Systems with Repulsive Dipole Interaction*, Phys. Rev. B **83**, 085304 (2011).
- [24] V. Obersteiner, A. Jeindl, J. Götz, A. Perveaux, O. T. Hofmann, and E. Zojer, *Electrostatic Design of 3D Covalent Organic Networks*, Adv. Mater. **29**, 1700888 (2017).
- [25] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz, *Free-Electron-Like Dispersion in an Organic Monolayer Film on a Metal Substrate*, Nature **444**, 350 (2006).

- [26] B. W. Caplins, D. E. Suich, A. J. Shearer, and C. B. Harris, *Metal/Phthalocyanine Hybrid Interface States on Ag(111)*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1679 (2014).
- [27] A. Lerch, L. Fernandez, M. Ilyn, M. Gastaldo, M. Paradinas, M. A. Valbuena, A. Mugarza, A. B. M. Ibrahim, J. Sundermeyer, U. Höfer, and F. Schiller, *Electronic Structure of Titanylphthalocyanine Layers on Ag(111)*, The Journal of Physical Chemistry C **121**, 25353 (2017).
- [28] E. W. Plummer and W. Eberhardt, *Angle-Resolved Photoemission as a Tool for the Study of Surfaces*, Adv. Chem. Phys. **49**, 533 (1982).
- [29] R. Haight, *Electron Dynamics at Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **21**, 277 (1995).
- [30] A. Namgalies, *Energietransfer angeregter Zustände in dünnen Schichten PTCDA auf Ag(111) und Au(111)*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2017.
- [31] U. Höfer, I. L. Shumay, C. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster, *Time-Resolved Coherent Photoelectron Spectroscopy of Quantized Electronic States on Metal Surfaces*, Science **277**, 1480 (1997).
- [32] J. Güdde, M. Rohleder, T. Meier, S. W. Koch, and U. Höfer, *Time-Resolved Investigation of Coherently Controlled Electric Currents at a Metal Surface*, Science **318**, 1287 (2007).
- [33] M. Gruenewald, K. Wachter, M. Meissner, M. Kozlik, R. Forker, and T. Fritz, *Optical and Electronic Interaction at Metal-Organic and Organic-Organic Interfaces of Ultra-Thin Layers of PTCDA and SnPc on Noble Metal Surfaces*, Org. Electron. **14**, 2177 (2013).
- [34] J. Mizuguchi, G. Rihs, and H. R. Karfunkel, *Solid-State Spectra of Titanylphthalocyanine as Viewed from Molecular Distortion*, J. Phys. Chem. **99**, 16217 (1995).
- [35] S. R. Forrest, L. Y. Leu, F. F. So, and W. Y. Yoon, *Optical and Electrical Properties of Isotype Crystalline Molecular Organic Heterojunctions*, J. Appl. Phys. **66**, 5908 (1989).
- [36] I. Kröger, B. Stadtmüller, and C. Kumpf, *Submonolayer and Multilayer Growth of Titaniumoxide-Phthalocyanine on Ag(111)*, New J. Phys. **18**, 113022 (2016).
- [37] D. E. Hooks, T. Fritz, and M. D. Ward, *Epitaxy and Molecular Organization on Solid Substrates*, Adv. Mater. **13**, 227 (2001).
- [38] S. Thussing, *Vibrational and Structural Properties of Ultrathin Hetero-Organic Films*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2017.
- [39] S. Thussing and P. Jakob, *Structural and Vibrational Properties of CuPc/Ag(111) Ultrathin Films*, The Journal of Physical Chemistry C **120**, 9904 (2016).

- [40] I. Kröger, *Adsorption von Phthalocyaninen auf Edelmetalloberflächen*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, 2010.
- [41] I. Kröger, B. Stadtmüller, C. Stadler, J. Ziroff, M. Kochler, A. Stahl, F. Pollinger, T. L. Lee, J. Zegenhagen, F. Reinert, and C. Kumpf, *Submonolayer Growth of Copper-Phthalocyanine on Ag(111)*, New J. Phys. **12**, 083038 (2010).
- [42] M. S. Dyer and M. Persson, *The Nature of the Observed Free-Electron-Like State in a PTCDA Monolayer on Ag(111)*, New J. Phys. **12**, 063014 (2010).
- [43] N. L. Zaitsev, I. A. Nechaev, and E. V. Chulkov, *Change in Surface States of Ag(111) Thin Films Upon Adsorption of a Monolayer of PTCDA Organic Molecules*, J. Exp. Theor. Phys. **110**, 114 (2010).
- [44] M. Marks, N. L. Zaitsev, B. Schmidt, C. H. Schwalb, A. Schöll, I. A. Nechaev, P. M. Echenique, E. V. Chulkov, and U. Höfer, *Energy Shift and Wave Function Overlap of Metal-Organic Interface States*, Phys. Rev. B **84**, 081301 (2011).
- [45] S. S. Tsirkin, N. L. Zaitsev, I. A. Nechaev, R. Tonner, U. Höfer, and E. V. Chulkov, *Inelastic Decay of Electrons in Shockley-Type Metal-Organic Interface States*, Phys. Rev. B **92**, 235434 (2015).
- [46] M. C. E. Galbraith, M. Marks, R. Tonner, and U. Höfer, *Formation of an Organic/Metal Interface State from a Shockley Resonance*, **5**, 50 (2014).
- [47] N. Armbrust, F. Schiller, J. Güdde, and U. Höfer, *Model Potential for the Description of Metal/Organic Interface States*, Sci. Rep. **7**, 46561 (2017).
- [48] E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, *Image Potential States on Metal Surfaces: Binding Energies and Wave Functions*, Surf. Sci. **437**, 330 (1999).
- [49] V. M. Silkin, J. Zhao, F. Guinea, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, and H. Petek, *Image Potential States in Graphene*, Phys. Rev. B **80**, 121408 (2009).
- [50] N. Armbrust, J. Güdde, and U. Höfer, *Formation of Image-Potential States at the Graphene/Metal Interface*, New J. Phys. **17**, 103043 (2015).
- [51] M. Marks, A. Schöll, and U. Höfer, *Formation of Metal-Organic Interface States Studied with 2PPE*, J. El. Spec. Relat. Phenom. **195**, 263 (2014).
- [52] J. E. Zimmermann, *CuPc/PTCDA/Ag(111): Eine experimentelle Studie der elektronischen Eigenschaften einer Grenzfläche zwischen zwei organischen Halbleitern*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2015.
- [53] P. M. Echenique and J. B. Pendry, *The Existence and Detection of Rydberg States at Surfaces*, J. Phys. C Solid State **11**, 2065 (1978).
- [54] V. Dose, W. Altmann, A. Goldmann, U. Kolac, and J. Rogozik, *Image-Potential States Observed by Inverse Photoemission*, Phys. Rev. Lett. **52**, 1919 (1984).

- [55] D. Straub and F. J. Himpsel, *Identification of Image-Potential Surface States on Metals*, Phys. Rev. Lett. **52**, 1922 (1984).
- [56] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann, *Two-Photon Photoemission via Image-Potential States*, Phys. Rev. Lett. **55**, 300 (1985).
- [57] M. Wolf, E. Knoesel, and T. Hertel, *Ultrafast Dynamics of Electrons in Image-Potential States on Clean and Xe-Covered Cu(111)*, Phys. Rev. B **54**, R5295 (1996).
- [58] C. Reuß, I. L. Shumay, U. Thomann, M. Kutschera, M. Weinelt, T. Fauster, and U. Höfer, *Control of the Dephasing of Image-Potential States by CO Adsorption on Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **82**, 153 (1999).
- [59] M. Weinelt, *Decay and Dephasing of Image-Potential States Studied by Time-Resolved Two-Photon Photoemission*, Surf. Sci. **482**, 519 (2001).
- [60] A. D. Miller, I. Bezel, K. J. Gaffney, S. Garrett-Roe, S. H. Liu, P. Szymanski, and C. B. Harris, *Electron Solvation in Two Dimensions*, Science **297**, 1163 (2002).
- [61] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. Chulkov, and V. M. Silkin, *Image-Potential-Induced States at Metal Surfaces*, J. Electron Spectrosc. **126**, 163 (2002).
- [62] P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, T. Fauster, A. Goldmann, and U. Höfer, *Decay of electronic excitations at metal surfaces*, Surf. Sci. Rep. **52**, 219 (2004).
- [63] X. F. Cui, C. Wang, A. Argondizzo, S. Garrett-Roe, B. Gumhalter, and H. Petek, *Transient Excitons at Metal Surfaces*, Nat. Phys. **10**, 505 (2014).
- [64] W. Berthold, *Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an den Bildpotentialzuständen der sauberen und edelgasbedeckten Cu(100)- und Ru(0001)-Oberfläche*, Dissertation, Technische Universität München, August 2001.
- [65] N. Armbrust, *Über die Elektronendynamik an helium- und graphenbedeckten Metalloberflächen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2012.
- [66] J. Güdde, W. Berthold, and U. Höfer, *Dynamics of Electronic Transfer Processes at Metal/Insulator Interfaces*, Chem. Rev. **106**, 4261 (2006).
- [67] P. Szymanski, S. Garrett-Roe, and C. B. Harris, *Time- and Angle-Resolved Two-Photon Photoemission Studies of Electron Localization and Solvation at Interfaces*, Prog. Surf. Sci. **78**, 1 (2005).
- [68] M. Marks, C. H. Schwalb, K. Schubert, J. Güdde, and U. Höfer, *Quantum-beat spectroscopy of image-potential resonances*, Phys. Rev. B **84**, 245402 (2011).
- [69] E. A. Muller, J. E. Johns, B. W. Caplins, and C. B. Harris, *Quantum Confinement and Anisotropy in Thin-Film Molecular Semiconductors*, Phys. Rev. B **83**, 165422 (2011).

- [70] M. Marks, C. Schmidt, C. H. Schwalb, T. Breuer, G. Witte, and U. Höfer, *Temperature Dependent Structural Phase Transition at the Perfluoropentacene/Ag(111) Interface*, **116**, 1904 (2011).
- [71] B. W. Caplins, A. J. Shearer, D. E. Suich, E. A. Muller, and C. B. Harris, *Measuring the Electronic Corrugation at the Metal/Organic Interface*, Phys. Rev. B **89**, 155422 (2014).
- [72] N. Armbrust, J. Güdde, P. Jakob, and U. Höfer, *Time-Resolved Two-Photon Photoemission of Unoccupied Electronic States of Periodically Rippled Graphene on Ru(0001)*, Phys. Rev. Lett. **108**, 056801 (2012).
- [73] N. Armbrust, J. Güdde, U. Höfer, S. Kossler, and P. Feulner, *Spectroscopy and Dynamics of a Two-Dimensional Electron Gas on Ultrathin Helium Films on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **116**, 256801 (2016).
- [74] N. Armbrust, *Untersuchung der Elektronendynamik in Bildpotentialzuständen an der neonbedeckten Cu(100)-Oberfläche mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2008.
- [75] W. Berthold, F. Rebentrost, P. Feulner, and U. Höfer, *Influence of Ar, Kr, and Xe layers on the energies and lifetimes of image-potential states on Cu(100)*, Appl. Phys. A **78**, 131 (2004).
- [76] M. W. Cole, *Electronic Surface States of a Dielectric Film on a Metal Substrate*, Phys. Rev. B **3**, 4418 (1971).
- [77] C. B. Harris, N. H. Ge, R. L. Lingle, J. D. McNeill, and C. M. Wong, *Femtosecond Dynamics of Electrons on Surfaces and at Interfaces*, Annu. Rev. Phys. Chem. **48**, 711 (1997).
- [78] K. Schubert, *Ultraschnelle Ladungsträgerdynamik in Bildpotentialresonanzen und an Halbleiter-Isolator-Grenzflächen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [79] C. Schwalb, *Untersuchung der Elektronendynamik an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2008.
- [80] M. Marks, *Über die Dynamik von Elektronen auf Silber-Einkristalloberflächen, an metall-organischen Grenzsichten und in PTCDA-Monolagen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2012.
- [81] J. Åhlund, K. Nilson, J. Schiessling, L. Kjeldgaard, S. Berner, N. Mårtensson, C. Puglia, B. Brena, M. Nyberg, and Y. Luo, *The Electronic Structure of Iron Phthalocyanine Probed by Photoelectron and X-Ray Absorption Spectroscopies and Density Functional Theory Calculations*, J. Chem. Phys. **125**, 034709 (2006).
- [82] S. Doniach and M. Šunjić, *Many-Electron Singularity in X-Ray Photoemission and X-Ray Line Spectra from Metals*, J. Phys. C Solid State **3**, 285 (1970).

- [83] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of Valence Bands of Gold*, Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
- [84] A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *Data-Analysis Techniques in X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Anal. Chem. **54**, 13 (1982).
- [85] T. Lukasczyk, K. Flechtner, L. R. Merte, N. Jux, F. Maier, J. M. Gottfried, and H. P. Steinrück, *Interaction of Cobalt(II) Tetraarylporphyrins with a Ag(111) Surface Studied with Photoelectron Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C **111**, 3090 (2007).
- [86] F. Petraki, H. Peisert, I. Biswas, and T. Chasse, *Electronic Structure of Co-Phthalocyanine on Gold Investigated by Photoexcited Electron Spectroscopies: Indication of Co Ion-Metal Interaction*, J. Phys. Chem. C **114**, 17638 (2010).
- [87] K. Eguchi, Y. Takagi, T. Nakagawa, and T. Yokoyama, *Molecular Orientation and Electronic States of Vanadyl Phthalocyanine on Si(111) and Ag(111) Surfaces*, J. Phys. Chem. C **117**, 22843 (2013).
- [88] W. Hieringer, K. Flechtner, A. Kretschmann, K. Seufert, W. Auwärter, J. V. Barth, A. Görling, H. P. Steinrück, and J. M. Gottfried, *The Surface Trans Effect: Influence of Axial Ligands on the Surface Chemical Bonds of Adsorbed Metalloporphyrins*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 6206 (2011).
- [89] Y. F. Zhang, S. C. Wang, A. Demasi, I. Reid, L. F. J. Piper, A. Y. Matsuura, J. E. Downes, and K. E. Smith, *Soft X-Ray Spectroscopy Study of Electronic Structure in the Organic Semiconductor Titanyl Phthalocyanine (TiO-Pc)*, J. Mater. Chem. **18**, 1792 (2008).
- [90] F. Petraki, H. Peisert, U. Aygöl, F. Latteyer, J. Uihlein, A. Vollmer, and T. Chasse, *Electronic Structure of FePc and Interface Properties on Ag(111) and Au(100)*, J. Phys. Chem. C **116**, 11110 (2012).
- [91] K. Eguchi, T. Nakagawa, Y. Takagi, and T. Yokoyama, *Direct Synthesis of Vanadium Phthalocyanine and Its Electronic and Magnetic States in Monolayers and Multilayers on Ag(111)*, J. Phys. Chem. C **119**, 9805 (2015).
- [92] M. L. M. Rocco, K. H. Frank, P. Yannoulis, and E. E. Koch, *Unoccupied Electronic Structure of Phthalocyanine Films*, J. Chem. Phys. **93**, 6859 (1990).
- [93] P. Borghetti, A. Ei-Sayed, E. Goiri, C. Rogero, J. Lobo-Checa, L. Floreano, J. E. Ortega, and D. G. de Oteyza, *Spectroscopic Fingerprints of Work-Function-Controlled Phthalocyanine Charging on Metal Surfaces*, ACS Nano **8**, 12786 (2014).
- [94] D. F. Pickup, I. Zegkinoglou, B. Ballesteros, C. R. Ganivet, J. M. Garcia-Lastra, P. L. Cook, P. S. Johnson, C. Rogero, F. de Groot, A. Rubio, G. de la Torre, J. E. Ortega, and F. J. Himpsel, *Influence of Axial and Peripheral Ligands on the Electronic Structure of Titanium Phthalocyanines*, J. Phys. Chem. C **117**, 4410 (2013).

- [95] J. Stöhr and H. C. Siegmann, *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006).
- [96] J. Stöhr, *X-Ray Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy of Transition Metal Thin Films*, J. Electron Spectrosc. **75**, 253 (1995).
- [97] P. Gargiani, G. Rossi, R. Biagi, V. Corradini, M. Pedio, S. Fortuna, A. Calzolari, S. Fabris, J. C. Cezar, N. B. Brookes, and M. G. Betti, *Spin and Orbital Configuration of Metal Phthalocyanine Chains Assembled on the Au(110) Surface*, Phys. Rev. B **87**, 165407 (2013).
- [98] R. Taube, *Über Titanphthalocyanine*, Z. Chem. **3**, 194 (1963).
- [99] S. Stepanow, P. S. Miedema, A. Mugarza, G. Ceballos, P. Moras, J. C. Cezar, C. Carbone, F. M. F. de Groot, and P. Gambardella, *Mixed-Valence Behavior and Strong Correlation Effects of Metal Phthalocyanines Adsorbed on Metals*, Phys. Rev. B **83**, 220401 (2011).
- [100] S. Kera, H. Yamane, H. Fukagawa, T. Hanatani, K. K. Okudaira, K. Seki, and N. Ueno, *Angle Resolved UV Photoelectron Spectra of Titanyl Phthalocynine Monolayer Film on Graphite*, J. Electron Spectrosc. **156**, 135 (2007).
- [101] F. S. Tautz, *Structure and Bonding of Large Aromatic Molecules on Noble Metal Surfaces: The Example of PTCDA*, Prog. Surf. Sci. **82**, 479 (2007).
- [102] S. Krause, M. B. Casu, A. Schöll, and E. Umbach, *Determination of Transport Levels of Organic Semiconductors by UPS and IPS*, New J. Phys. **10**, 085001 (2008).
- [103] G. Witte, S. Lukas, P. S. Bagus, and C. Wöll, *Vacuum Level Alignment at Organic/Metal Junctions: “Cushion” Effect and the Interface Dipole*, Appl. Phys. Lett. **87**, 263502 (2005).
- [104] Y. L. Huang, E. Wruss, D. A. Egger, S. Kera, N. Ueno, W. A. Saidi, T. Bucko, A. T. S. Wee, and E. Zojer, *Understanding the Adsorption of CuPc and ZnPc on Noble Metal Surfaces by Combining Quantum-Mechanical Modelling and Photoelectron Spectroscopy*, Molecules **19**, 2969 (2014).
- [105] N. Pontius, V. Sametoglu, and H. Petek, *Simulation of Two-Photon Photoemission from the Bulk sp -Bands of Ag(111)*, Phys. Rev. B **72**, 115105 (2005).
- [106] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, *Direct Measurements of the L -Gap Surface States on the (111) Face of Noble Metals by Photoelectron Spectroscopy*, Phys. Rev. B **63**, 115415 (2001).
- [107] T. Klamroth, P. Saalfrank, and U. Höfer, *Open-System Density-Matrix Approach to Image-Potential Dynamics of Electrons at Cu(100): Energy- and Time-Resolved Two-Photon Photoemission Spectra*, Phys. Rev. B **64**, 035420 (2001).

- [108] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf, and G. Ertl, *Ultrafast Electron Dynamics at Cu(111): Response of an Electron Gas to Optical Excitation*, Phys. Rev. Lett. **76**, 535 (1996).
- [109] I. L. Shumay, U. Höfer, C. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster, *Lifetimes of Image-Potential States on Cu(100) and Ag(100) Surfaces Measured by Femtosecond Time-Resolved Two-Photon Photoemission*, Phys. Rev. B **58**, 13974 (1998).
- [110] H. Petek and S. Ogawa, *Femtosecond Time-Resolved Two-Photon Photoemission Studies of Electron Dynamics in Metals*, Prog. Surf. Sci. **56**, 239 (1997).
- [111] H. Song, Y. Kim, Y. H. Jang, H. Jeong, M. A. Reed, and T. Lee, *Observation of Molecular Orbital Gating*, Nature **462**, 1039 (2009).
- [112] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Dependence of Single-Molecule Junction Conductance on Molecular Conformation*, Nature **442**, 904 (2006).
- [113] E. Lörtscher, *Wiring Molecules into Circuits*, Nat. Nanotechnol. **8**, 381 (2013).
- [114] A. Nitzan and M. A. Ratner, *Electron Transport in Molecular Wire Junctions*, Science **300**, 1384 (2003).
- [115] N. J. Tao, *Electron Transport in Molecular Junctions*, Nat. Nanotechnol. **1**, 173 (2006).
- [116] Y. Kim, T. J. Hellmuth, M. Bürkle, F. Pauly, and E. Scheer, *Characteristics of Amine-Ended and Thiol-Ended Alkane Single-Molecule Junctions Revealed by Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*, ACS Nano **5**, 4104 (2011).
- [117] Y. Kim, T. Pietsch, A. Erbe, W. Belzig, and E. Scheer, *Benzenedithiol: A Broad-Range Single-Channel Molecular Conductor*, Nano Lett. **11**, 3734 (2011).
- [118] E. H. Huisman, C. M. Guedon, B. J. van Wees, and S. J. van der Molen, *Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy*, Nano Lett. **9**, 3909 (2009).
- [119] S. J. van der Molen, R. Naaman, E. Scheer, J. B. Neaton, A. Nitzan, D. Natelson, N. J. Tao, H. van der Zant, M. Mayor, M. Ruben, M. Reed, and M. Calame, *Visions for a Molecular Future*, Nat. Nanotechnol. **8**, 385 (2013).
- [120] S. Weiß, D. Lüftner, T. Ules, E. M. Reinisch, H. Kaser, A. Gottwald, M. Richter, S. Soubatch, G. Koller, M. G. Ramsey, F. S. Tautz, and P. Puschnig, *Exploring Three-Dimensional Orbital Imaging with Energy-Dependent Photoemission Tomography*, Nat. Commun. **6**, 8287 (2015).
- [121] M. Brumbach, D. Placencia, and N. R. Armstrong, *Titanyl Phthalocyanine/C-60 Heterojunctions: Band-Edge Offsets and Photovoltaic Device Performance*, J. Phys. Chem. C **112**, 3142 (2008).

- [122] X. Y. Zhu, N. R. Monahan, Z. Z. Gong, H. M. Zhu, K. W. Williams, and C. A. Nelson, *Charge Transfer Excitons at Van Der Waals Interfaces*, J. Am. Chem. Soc. **137**, 8313 (2015).
- [123] T. M. Clarke and J. R. Durrant, *Charge Photogeneration in Organic Solar Cells*, Chem. Rev. **110**, 6736 (2010).
- [124] X. Y. Zhu, *How to Draw Energy Level Diagrams in Excitonic Solar Cells*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 2283 (2014).
- [125] S. Sachs, C. H. Schwalb, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer, *Electronic Structure at the Perylene-Tetracarboxylic Acid Dianhydride/Ag(111) Interface Studied with Two-Photon Photoelectron Spectroscopy*, J. Chem. Phys. **131**, 144701 (2009).
- [126] M. L. Blumenfeld, M. P. Steele, and O. L. A. Monti, *Near- and Far-Field Effects on Molecular Energy Level Alignment at an Organic/Electrode Interface*, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 145 (2010).
- [127] M. P. Steele, M. L. Blumenfeld, and O. L. A. Monti, *Experimental Determination of the Excited-State Polarizability and Dipole Moment in a Thin Organic Semiconductor Film*, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 2011 (2010).
- [128] A. Natan, L. Kronik, H. Haick, and R. T. Tung, *Electrostatic Properties of Ideal and Non-Ideal Polar Organic Monolayers: Implications for Electronic Devices*, Adv. Mater. **19**, 4103 (2007).
- [129] C. Winkler, S. S. Harivyasi, and E. Zojer, *Controlling the Electronic Properties of Van Der Waals Heterostructures by Applying Electrostatic Design*, 2D Materials (2018).
- [130] L. Bengtsson, *Dipole Correction for Surface Supercell Calculations*, Phys. Rev. B **59**, 12301 (1999).
- [131] J. Neugebauer and M. Scheffler, *Adsorbate-Substrate and Adsorbate-Adsorbate Interactions of Na and K Adlayers on Al(111)*, Phys. Rev. B **46**, 16067 (1992).
- [132] A. Bondi, *Van Der Waals Volumes and Radii*, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964).
- [133] F. Schwabl, *Quantenmechanik* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1993).

Publikation und Konferenzbeiträge

Veröffentlichung

A. Lerch, L. Fernandez, M. Ilyn, M. Gastaldo, M. Paradinas, M. A. Valbuena, A. Mugarza, A. B. M. Ibrahim, J. Sundermeyer, U. Höfer, and F. Schiller
Electronic Structure of Titanylphthalocyanine Layers on Ag(111)
The Journal of Physical Chemistry C **121** 25353 (2017)

Ausgewählte Beiträge zu internationalen Konferenzen

A. Lerch, F. Schiller, and U. Höfer
Interface-specific mechanisms of charge transfer at metal-molecule contacts
9th Electronic Structure and Processes at Molecule-Based Interfaces (ESPMI-9)
(Singapore, 2017)
“ACS Nano Poster Prize”

A. Lerch, J. Zimmermann, A. Namgalies, F. Schiller, and U. Höfer
Dynamics of interface-state-mediated charge transfer processes at metal/organic heterolayer systems
Ultrafast Surface Dynamics 10 (USD10)
(Inzell, Germany, 2017)

A. Lerch, J. Zimmermann, A. Namgalies, F. Schiller, and U. Höfer
Influence of the interface state on charge transfer processes at well-defined metal/organic interfaces
International Conference on Internal Interfaces (ICII-2016)
(Marburg, Germany, 2016)

A. Lerch, K. Brixius, A. Beyer, K. Volz, W. Stolz, and U. Höfer
Time-resolved nonlinear spectroscopy at the buried GaP/Si interface
Ultrafast Surface Dynamics 9 (USD9)
(Lake Biwa, Japan, 2015)
“Best Presentation Award for Young Scientists”

Wissenschaftlicher Werdegang

Die Seite 151 (Wissenschaftlicher Werdegang) enthält persönliche Daten. Sie ist deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.

Danksagung

Abschließend möchte ich die vielen Menschen, die mich während meiner Doktorandenzeit unterstützt und positiv begleitet haben, nicht unerwähnt lassen und mich bei ihnen bedanken.

Zuerst gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Höfer für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe an einem Thema meiner Wahl zu promovieren. Von Bachelor- über Master- bis hin zur Doktorarbeit hatte ich durch ihn die Option, immer wieder ein neues und spannendes Thema zu bearbeiten sowie eine Vielzahl neuer Techniken zu erlernen. Ebenso möchte ich mich besonders für die vielfältige Unterstützung zur erfolgreichen Teilnahme an interessanten internationalen Konferenzen im In- und Ausland bedanken. Hervorzuheben sind hierbei die ICII-2016 in Marburg, die ESPMI9 in Singapur und die USD9 in Kyoto.

Prof. Dr. Gregor Witte danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und für die Erstellung des Zweitgutachtens über meine Dissertation. Prof. Dr. Florian Gebhard danke ich für seine Mitarbeit in der Prüfungskommission meiner Disputation.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Frederik Schiller für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die breite Unterstützung in vielen Bereichen. Sei es die Einführung in UHV-Experimente sowie molekulare Systeme oder seine wissenschaftliche Expertise im Allgemeinen. Ebenso danke ich ihm vielfach für die ausgezeichnete, in unserer Arbeitsgruppe äußerst seltene, Möglichkeit, an einer Synchrotronmesszeit teilzunehmen. Des Weiteren danke ich ihm herzlich für die fortwährenden Diskussionen trotz des mittlerweile vorhandenen räumlichen Abstandes und das ausführliche Korrekturlesen eines großen Teils meiner Dissertation.

Ebenso bedanken möchte ich mich bei Dr. Andreas Namgalies für seine Einführung in das Zapes II Labor und die PTCDA Experimente. Darüber hinaus danke ich ihm für das Korrekturlesen eines Teils dieser Dissertation sowie die lustige gemeinsame Zeit auf und nach der USD9 in Kyoto. Meinem Nachfolger an der Zapes II, Dr. Klaus Stallberg, wünsche ich viele spannende, zukünftige Experimente und Ergebnisse. Ebenso danke ich ihm für die lustige Zeit auf der ESPMI9 in Singapur und für das Korrekturlesen eines Teils meiner Dissertation.

Für viele schöne gemeinsame wissenschaftliche und nicht-wissenschaftliche Diskussionen, Gespräche, Pausen, Feiern, Konferenzen, Aktivitäten sowie vieles mehr danke ich den aktuellen und vorherigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik. Es gäbe zu den Meisten noch viele Anekdoten zu berichten oder einen persönlichen

Dank auszusprechen. Um den Rahmen der Danksagung nicht zu sprengen, soll an dieser Stelle darauf verzichtet werden. Stattdessen erfolgt eine, hoffentlich möglichst vollständige, Aufzählung: Alexa Adamkiewicz, Nico Armbrust, Marleen Axt, Tamam Bohamud, Kristina Brixius, Sebastian Flade, Jens Güdde, Marcus Lipponer, Gerson Mette, Lasse Münster, Andreas Namgalies, Johannes Reimann, Marcel Reutzel, Klaus Stallberg, Sebastian Thussing, Robert Wallauer, Steven Youngkin und Jonas Zimmermann.

Für die viele nicht-fachliche Unterstützung danke ich von ganzem Herzen meinen Eltern, meiner ganzen Familie, meinen Freunden und meiner Freundin, Johanna.